



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Technologia wytwarzania i właściwości fizyczne elektroceramiki o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej

Author: Dorota Machura

Citation style: Machura, Dorota. (2007). Technologia wytwarzania i właściwości fizyczne elektroceramiki o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

PRACA
DOKTORSKA

UNIwersytet śląski w KATOWICACH

WYDZIAŁ INFORMATYKI I NAUKI O MATERIAŁACH

KATEDRA MATERIAŁOZNAWSTWA

ZAKŁAD DYDAKTYKI PRZEDMIOTÓW TECHNICZNYCH

mgr Dorota MACHURA

***Technologia wytwarzania
i właściwości fizyczne elektroceramiki o mieszanej
warstwowej strukturze perowskitopodobnej***

**Promotor pracy:
prof. dr hab. Zygmunt SUROWIAK**

Sosnowiec 2007

wyrażam* zgodę na udostępnienie mojej pracy dyplomowej (licencjackiej lub magisterskiej) dla celów naukowo – badawczych.

DATA **20.03.2007**

PODPIS AUTORA



Słowa kluczowe **fazy Aurivilliusa, struktury warstwowe, ceramika ferroelektryczna;**

(max 5)

** zamieścić należy tylko właściwą informację – wyrażam lub nie wyrażam*

Oświadczenie autora pracy

Świadoma/y odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

20.03.2007

Data



Podpis autora pracy

*Panu prof. dr hab. Zygmuntowi SUROWIAKOWI
Promotorowi niniejszej dysertacji doktorskiej
składam serdeczne podziękowania
za cenne uwagi i wskazówki
oraz okazaną mi wszechstronną pomoc.*

Mojej RODZINIE
za wszelką pomoc, wytrwałość
i wiarę we mnie
DZIĘKUJĘ

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	7
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	11
2.1 WPROWADZENIE	12
2.2 STRUKTURA TYPU PEROWSKITU	12
2.3 STRUKTURY WARSTWOWE	17
2.3.1 Ogólna charakterystyka	17
2.3.2 Bizmutowe warstwowe perowskitopodobne tlenki (<i>BLPO</i>)	25
2.3.2.1 Ogólna charakterystyka	25
2.3.2.2 Bi_2WO_6 ($m=1$)	26
2.3.2.3 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$)	28
2.3.2.4 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$)	29
2.3.2.5 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$)	29
2.3.2.6 $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m=5$)	30
2.3.3 Mieszane bizmutowe warstwowe perowskitopodobne tlenki (<i>M-BLPO</i>)	31
2.3.3.1 Ogólna charakterystyka	31
2.3.3.1.1 Związki typu $\text{ABi}_4\text{B}_3\text{O}_{15}$ o $m=1,5$	35
2.3.3.1.2 Związki typu $\text{A}_3\text{Bi}_4\text{B}_5\text{O}_{21}$ o $m=2,5$	39
2.3.3.1.3 Związki typu $\text{A}_5\text{Bi}_4\text{B}_7\text{O}_{27}$ o $m=3,5$	44
2.3.3.1.4 Związki typu $\text{A}_7\text{Bi}_4\text{B}_9\text{O}_{33}$ o $m=4,5$	48
2.4 PODSUMOWANIE	50
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	52
3.1 WPROWADZENIE	53
3.2 MATERIAŁ BADAŃ	55

3.2.1	Synteza <i>M-BLPO</i>	55
3.2.1.1	Ogólne warunki syntezy	55
3.2.1.2	Syntetyzowanie <i>M-BLPO</i> z prostych tlenków	55
3.2.1.3	Syntetyzowanie z roztworów stałych <i>BLPO</i>	56
3.2.2	Spiekanie i zagęszczanie proszków <i>M-BLPO</i>	59
3.2.2.1	Spiekanie swobodne	59
3.2.2.2	Jednoosiowe prasowanie na gorąco	60
3.3	METODYKA BADAŃ <i>M-BLPO</i>	63
3.3.1	Badanie składu chemicznego	63
3.3.2	Badanie mikrostruktury	64
3.3.3	Analiza termiczna	66
3.3.4	Wyznaczanie gęstości względnej	68
3.3.5	Badanie właściwości dielektrycznych	71
3.3.5.1	Przygotowanie próbek do badań	71
3.3.5.2	Badanie przenikalności elektrycznej ϵ oraz kąta strat dielektrycznych $tg\delta$	72
3.3.5.3	Badanie pętli histerezy	73
3.3.5.4	Badanie właściwości piezoelektrycznych	74
3.3.5.5	Badanie przewodnictwa elektrycznego	75
3.4	REZULTATY BADAŃ	77
3.4.1	Właściwości ceramiki $Bi_5TiNbWO_{15}$ ($\langle m \rangle = 1,5$)	77
3.4.1.1	BTNW syntezowane z prostych tlenków	77
3.4.1.2	BTNW syntezowane z mieszaniny <i>BLPO</i>	85
3.4.1.3	Podsumowanie badań $Bi_5TiNbWO_{15}$ ($\langle m \rangle = 1,5$)	97

3.4.2	Właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($\langle m \rangle = 2,5$)	98
3.4.2.1	BTN syntezowane z prostych tlenków	98
3.4.2.2	BTN syntezowane z mieszaniny <i>BLPO</i>	107
3.4.2.3	Podsumowanie badań $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($\langle m \rangle = 2,5$)	119
3.4.3	Właściwości ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\langle m \rangle = 3,5$)	120
3.4.3.1	SBT syntezowane z prostych tlenków	120
3.4.3.2	SBT syntezowane z mieszaniny <i>BLPO</i>	130
3.4.3.3	Podsumowanie badań $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\langle m \rangle = 3,5$)	143
3.4.4	Właściwości ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ ($\langle m \rangle = 4,5$)	144
3.4.4.1	S3BT syntezowane z prostych tlenków	144
3.4.4.2	S3BT syntezowane z mieszaniny <i>BLPO</i>	152
3.4.4.3	Podsumowanie badań $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ ($\langle m \rangle = 4,5$)	164
3.5	DYSKUSJA I PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ	165
4.	WNIOSKI	169
	LITERATURA	171

1. WSTĘP

1. Wstęp

Rozwój współczesnej elektroniki w znacznej mierze zależy od możliwości uzyskania materiału o pożądanych właściwościach. Inżynieria materiałowa, w oparciu o nowoczesne metody badawcze z zakresu fizyki, chemii i innych pokrewnych nauk, rozwiązuje wiele poważnych kwestii dotyczących materiałów analizując i znajdując powiązania pomiędzy strukturą krystaliczną, składem chemicznym, mikrostrukturą i podstawowymi właściwościami materiału. Dzięki temu rozwijają się możliwości w zakresie projektowania nowych substancji o określonych właściwościach [1, 2].

Specyficzną grupę materiałów ze względu na szerokie spektrum możliwości aplikacyjnych tworzą materiały ferroelektryczne. Tą nazwą obejmuje się materiały, wykazujące samorzutną polaryzację, która jest odwracalna w zewnętrznym polu elektrycznym. W klasie materiałów ferroelektrycznych dużym zainteresowaniem cieszą się ferroelektryki o strukturze typu perowskitu. Modyfikacje składu chemicznego, dają duże możliwości zastosowania tej grupy materiałów w inżynierii materiałowej. Relatywnie prosta struktura typu perowskitu, wysoka stabilność mechaniczna, możliwość wytworzenia w formie polikrystalicznej ceramiki, cienkich warstw lub monokryształów, dają sposobność zastosowania ich jako materiałów konstrukcyjnych i funkcjonalnych. Pierwsze teorie dotyczące stanu ferroelektrycznego odnosiły się wyłącznie do tego typu struktur krystalicznych, a w szczególności do tytanianu baru BaTiO_3 . Właściwościami ferroelektrycznymi charakteryzują się również niektóre złożone tlenki metali, w tym o strukturze tetragonalnego brązu wolframowego, ilmenitu, pirochloru, które wykazują podobieństwo między sobą jak i do perowskitu przez obecność w strukturze oktaedów tlenowych [3].

Oddzielną rodzinę związków i roztworów stałych stanowią materiały o strukturze warstwowej. Różnorodność składów oraz możliwości zastosowania powoduje zintensyfikowany rozwój technologii tego typu materiałów. Interesujące własności można zaobserwować w związkach tlenowo-oktaedrycznych charakteryzujących się zdeformowaniem, pośród których znaczną grupę stanowią warstwowe perowskitopodobne tlenki. Są to materiały zbudowane z warstw perowskitowych rozdzielonych warstwami wielościanów innego typu. Wśród nich, ze względu na rozwój współczesnej techniki, szczególne miejsce zajmują materiały będące ferroelektrykami lub nadprzewodnikami wysokotemperaturowymi, a głównie bizmutowe warstwowe perowskitopodobne tlenki (*BLPO - bismuth oxide layered perovskites*) [4-6]. Od 1949 roku nastąpił intensywny rozwój

BLPO ze względu na możliwość wystąpienia efektu piezoelektrycznego. W 1977 roku Kikuchi wykazał możliwość formowania się bardziej złożonych struktur typu Aurivilliusa tzw. mieszanych bizmutowych warstwowych perowskitopodobnych struktur (*M-BLPO* – mixed bismuth oxide layered perovskites). Ogólny wzór *M-BLPO* można przedstawić w następującej formie: $A_{2m-2}Bi_4B_2mO_{6m+6}$ [7-9].

W wielu związkach tego typu wykazano istnienie stanu piezoelektrycznego, ale brak badań pod kątem ich właściwości ferroelektrycznych. Trudności podczas analizy *M-BLPO* spowodowane są występowaniem w niektórych wysokiego przewodnictwa elektrycznego.

Badania struktury atomowej *M-BLPO* prowadzone są od ponad 40 lat i nadal trwają, gdyż brak jest jednoznacznej teorii dotyczącej formowania się *M-BLPO*, stanu ferroelektrycznego w *M-BLPO* oraz otrzymywania dobrej jakości ceramiki z roztworów stałych i związków tego typu. Ze względu na możliwość zastosowania mieszanych bizmutowych warstwowych perowskitopodobnych tlenków typu Aurivilliusa jako wysokotemperaturowych przetworników i sensorów piezoelektrycznych niezbędna jest optymalizacja warunków otrzymywania i modelowanie struktur *M-BLPO* [10].

Proces formowania się struktur Aurivilliusa z $m=1,5; 2,5; 3,5$ i $4,5$ wykazujących właściwości ferroelektryków, jest słabo zbadany zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie. Duże problemy stwarza, bowiem technologia związków o tak złożonej strukturze.

Na podstawie danych literaturowych, wstępnych wyników badań własnych oraz w oparciu o istniejący model struktury mieszanych bizmutowych perowskitopodobnych warstwowych tlenków (*M-BLPO*) przyjmuje się, że ceramiczne ferroelektryki tego typu można otrzymać zarówno w wyniku syntezy mieszaniny odpowiednio dobranych prostych tlenków jak i w wyniku syntezy mieszaniny dwóch odpowiednich związków Aurivilliusa z liczbą warstw perowskitowych „ m ” i „ $m+1$ ”.

Celem niniejszej pracy jest:

1. Dobór składu chemicznego rodziny związków i roztworów stałych *M-BLPO* z $m = 1,5; 2,5; 3,5$ i $4,5$.
2. Dobór składu chemicznego związków i roztworów stałych *BLPO* z $m = 1; 2; 3; 4; 5$; pod kątem syntezy odpowiednich *M-BLPO*.
3. Optymalizacja procesu syntezy i zagęszczania wybranych *BLPO* i *M-BLPO*.

4. Wykazanie obecności stanu ferroelektrycznego w ceramicznych próbkach *BLPO* i *M-BLPO* poprzez badanie właściwości dielektrycznych.
5. Zbadanie struktury i właściwości dielektrycznych ceramiki *M-BLPO* w odniesieniu do odpowiednich *BLPO* różniących się liczbą warstw perowskitowych o jeden (m ; $m+1$) – ustalenie ewentualnych prawidłowości.
6. Zbadanie możliwości wykorzystania otrzymanych materiałów w praktyce, między innymi jako wysokotemperaturowych przetworników elektromechanicznych.

2. CZĘŚĆ

LITERATUROWA

2.1 Wprowadzenie

Perowskitopodobne materiały ceramiczne cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względów aplikacyjnych. Formują się wskutek różnorodnych odstępstw od składu chemicznego i struktury atomowej idealnych perowskitów (brak stechiometrii, skręcanie łańcuchów oktaedrów, przesunięcie kationów z centrów oktaedrów).

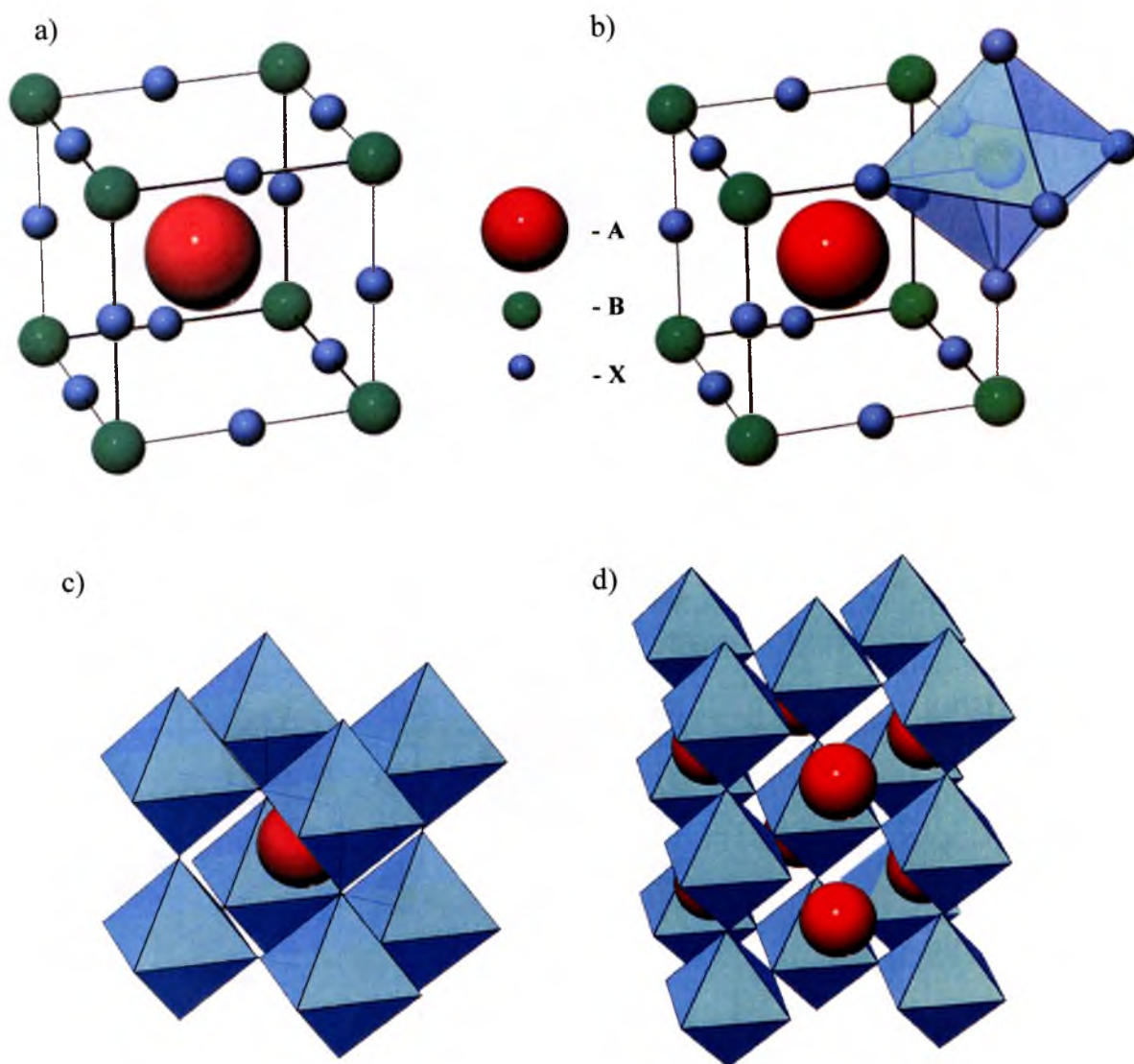
W rodzinie perowskitopodobnych materiałów, szczególne miejsce zajmują struktury warstwowe, w których warstwy perowskitowych oktaedrów są cyklicznie rozdzielane warstwą wielościanów innego typu. Wśród nich ciekawą grupę materiałów tworzą bizmutowe warstwowe perowskitopodobne struktury (*BLPO*) oraz mieszane bizmutowe warstwowe perowskitopodobne struktury (*M-BLPO*). Polikrystaliczne spieki tego typu w większości są ferroelektrykami, o temperaturze Curie z zakresu 500 K - 1400 K, co pozwala na zastosowanie ich jako elementów do budowy wysokotemperaturowych piezoceramicznych sensorów i przetworników.

2.2 Struktura typu perowskitu

Perowskit (tytanian wapnia, CaTiO_3) - to rzadko występujący minerał o pseudoregularnej strukturze. Odkryty został w roku 1839 przez mineraloga rosyjskiego Gustava Rose w górach Ural i nazwany na cześć hrabiego L. A. Perowskiego. W drugiej połowie 20-go wieku wykazano, że strukturę podobną do struktury CaTiO_3 ma ogromna liczba związków i roztworów stałych o składzie ABX_3 , gdzie *A* i *B* to atomy metali, a *X*- atomy niemetalu (najczęściej tlenu). Wszystkie materiały tego typu tworzą ogromną rodzinę kryształów o strukturze typu perowskitu (*TSP*) [11].

Idealna struktura perowskitów wykazuje symetrię układu regularnego ($m\bar{3}m$). Każdy sześcian składa się z trzech różnych atomów: *A*, *B*, *X* w stosunku 1:1:3. Kation *A* (o największym promieniu jonowym) znajduje się w centrum sześciangu, kationy *B* obsadzają miejsca w każdym z ośmiu naroży sześciangu, a aniony *X* - po środku każdej z dwunastu krawędzi sześciangu (rys.1.a). Często model idealnej struktury perowskitowej w formie komórek elementarnych jest przedstawiany w ujęciu poliedrycznym (rys. 1.b-1.d), z wyodrębnionymi oktaedrami anionowymi *X* otaczającymi kation *B* (rys. 1.b) [12].

Obecnie znanych jest wiele zestawień pierwiastków chemicznych w wyniku połączenia, których powstają setki idealnych struktur perowskitowych. Jeszcze liczniejsza jest liczba perowskitów zmodyfikowanych, tworzących tak zwane struktury perowskitopodobne. Położenia *A* mogą zajmować około 24 różne pierwiastki np.: Ba, Ca, Pb oraz pierwiastki ziem rzadkich od liczby atomowej 58 do 71. Miejsca *B* mogą być obsadzone przez około 50 różnych atomów, natomiast w położeniach *X* oprócz tlenu O mogą się znaleźć również niemetale grupy halogenów. Dlatego wśród związków posiadających idealną strukturę perowskitową występują związki beztlenowe (np. KIO_3) oraz złożone tlenki (LiBaF_3).

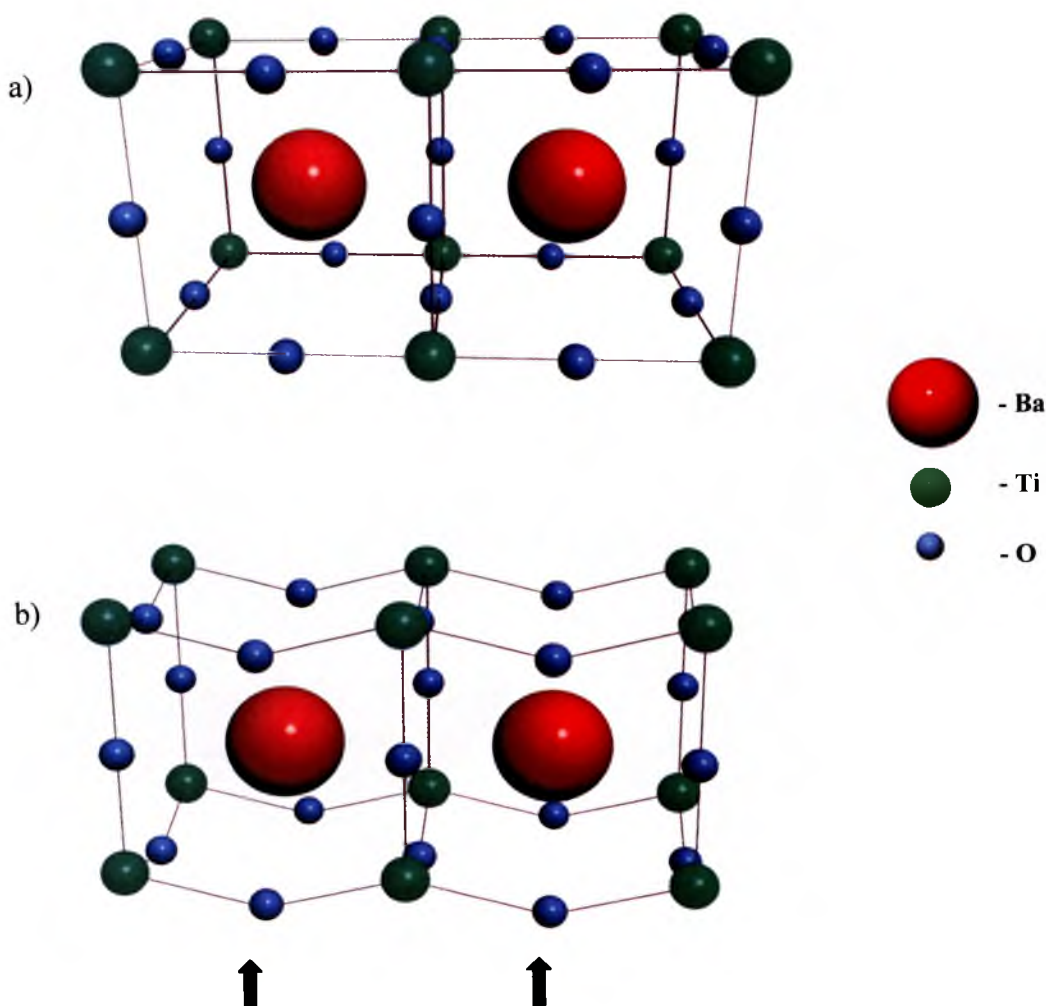


Rys.1. Komórka elementarna idealnego perowskitu w postaci sześcianu (a) oraz struktura perowskitu w formie oktaedrów (b-d)

Idealne perowskity ze względu na właściwości elektryczne są dielektrykami, ponieważ wszystkie możliwe położenia atomów są obsadzone a silne jonowe wiązania utrzymują je na miejscu. W wyniku odstępstw od idealnej struktury łatwo wytworzyć w nich inny stan elektryczny.

Do powstawania nowych właściwości materiałów typu CaTiO_3 może prowadzić:

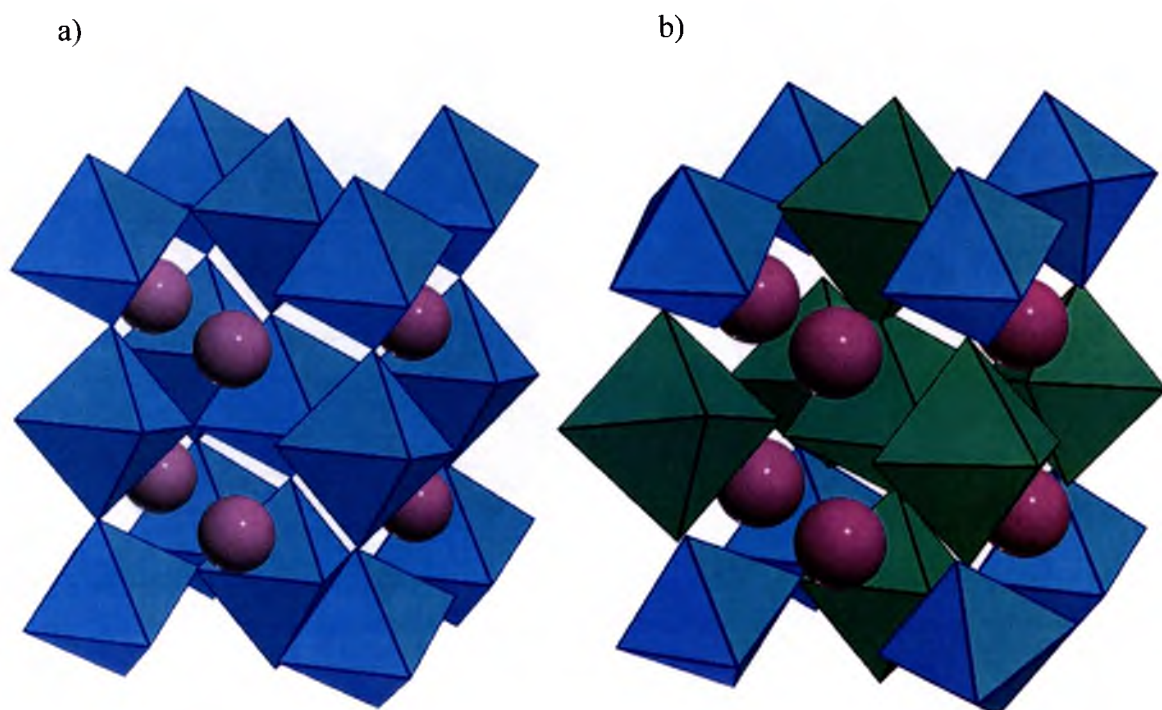
- ✓ zmiana idealnej struktury perowskitowej (np. deformacja regularnej struktury, defekty sieci krystalicznej itd.);
- ✓ zmiana składu chemicznego (zdolność atomów, jonów podobnych pod względem chemicznym i geometrycznym do wzajemnego zastępowania się w strukturach kryształów).



Rys.2. Regularna struktura BaTiO_3 w fazie paraelektrycznej (a); powstanie spontanicznej polaryzacji na skutek deformacji wywołanej przemieszczaniem się kationów B (b).

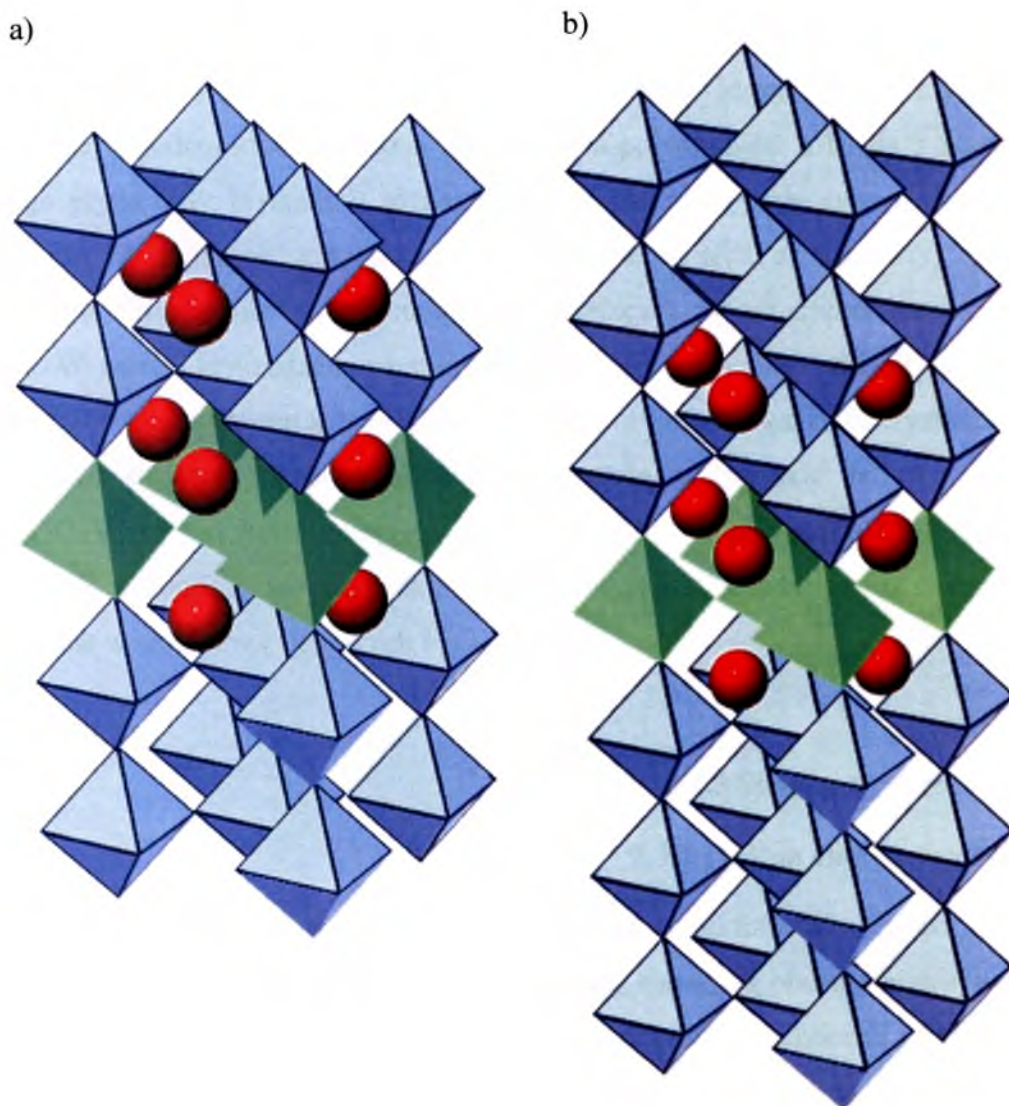
Najczęściej spotykanymi deformacjami idealnej struktury typu perowskitu są:

- ✓ Przesunięcia jonów z regularnych położeń – przykładem jest modelowy ferroelektryk BaTiO_3 (rys.2.a); w wyniku przesunięcia kationów tytanu z centrum oktaedrów tlenowych następuje polaryzacja spontaniczna (rys.2.b). Kierunek i wartość przesunięcia mogą być zmienione pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Doprowadza to do zmiany polaryzacji oraz powoduje mechaniczną deformację kształtu kryształu.
- ✓ Skręcanie łańcuchów oktaedrycznych – następuje zazwyczaj podczas podstawiania różnych kationów w położenia A ; jeżeli kationy A są zbyt małe, aby utrzymać anionowe oktaedry w pozycji równoległej, następuje ich skręcanie względem siebie (rys.3.a). Przykład deformacji tego typu obserwujemy w $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, (wykazuje on strukturę typu perowskitu pod ciśnieniem kilku tysięcy atmosfer).



Rys.3. Deformacja idealnej struktury perowskitowej wywołana zbyt małymi jonami w położeniach A – np. $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (a) lub przewaga dużych jonów w pozycjach B nad mniejszymi jonami w położeniach B – np. Ca_2CaUO_6 (b).

Gdy centra oktaedrów anionowych zajmują kationy o różnym promieniu jonowym, występuje w nich różnica rozmiarowa, co prowadzi do obrotów oktaedrów względem swych pozycji wyjściowych. W złożonym tlenku wapnia Ca_2CaUO_6 tylko wapń Ca zajmuje położenia A . W podsieci B przeplatają się kationy wapnia Ca oraz kationy uranu U . Oktaedry CaO_6 (rys. 3.b-niebieskie oktaedry) są większe od oktaedrów UO_6 (rys. 3.b - zielone oktaedry), co jest przyczyną obrotów oktaedrów względem swoich idealnych wyjściowych pozycji.



Rys.4. Perowskitopodobne struktury powstałe w wyniku deficytu tlenu, z co trzecią warstwą np.: $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_{5.33}$ (a) z co czwartą warstwą np.: $\text{Ca}_2\text{FeTiO}_{5.5}$ (b) tetraedrów tlenowych [12].

Wyżej omówione przykłady deformacji idealnej struktury perowskitowej, niezależnie, w jaki sposób zostały wywołane, zakładają pełną stechiometrię składu i obojętność elektryczną związków i roztworów stałych. Oznacza to, że na każde trzy atomy przypadają dwa kationy, a wypadkowe wartościowości anionów i kationów się zerują. Istnieje jednak wiele związków i roztworów stałych o strukturze typu perowskitu, w których stechiometria nie jest zachowana. W takich strukturach tworzą się wakanse w położeniach anionowych (np. V_X'') bądź kationowych (np. V_A''), czego skutkiem są odstępstwa od idealnej formuły ABX_3 .

Następstwem występowania wakansów anionowych V_A'' , w perowskitach tlenowych jest powstawanie różnego rodzaju struktur warstwowych. Monolityczne kryształy warstwowe nie są jednorodne. Narastają one warstwa po warstwie, a każdą z warstw reprezentuje płytkowaty kryształit o różnej budowie. Często w tego typu związkach kationy B nie są związane z sześcioma atomami tlenu, lecz z, czterema, czego rezultatem jest formowanie się w niektórych miejscach w strukturze tetraedrów tlenowych. W takich kryształach warstwy zbudowane z oktaedrów tlenowych BO_6 przeplatają się z warstwami tetraedrów BO_4 . Przykładami związków charakteryzujących się warstwową strukturą perowskitopodobną powstałą w wyniku deficytu tlenu są: $Ca_2FeTiO_{5,5}$ (rys.4.a) lub $Ca_2Fe_{1,33}Ti_{0,67}O_{5,33}$ (rys.4.b). W przypadku $Ca_2FeTiO_{5,5}$ każda czwarta, natomiast w przypadku $Ca_2Fe_{1,33}Ti_{0,67}O_{5,33}$ każda trzecia warstwa zbudowana jest z tetraedrów tlenowych FeO_4 [2,13].

2.3 Struktury warstwowe

2.3.1 Ogólna charakterystyka

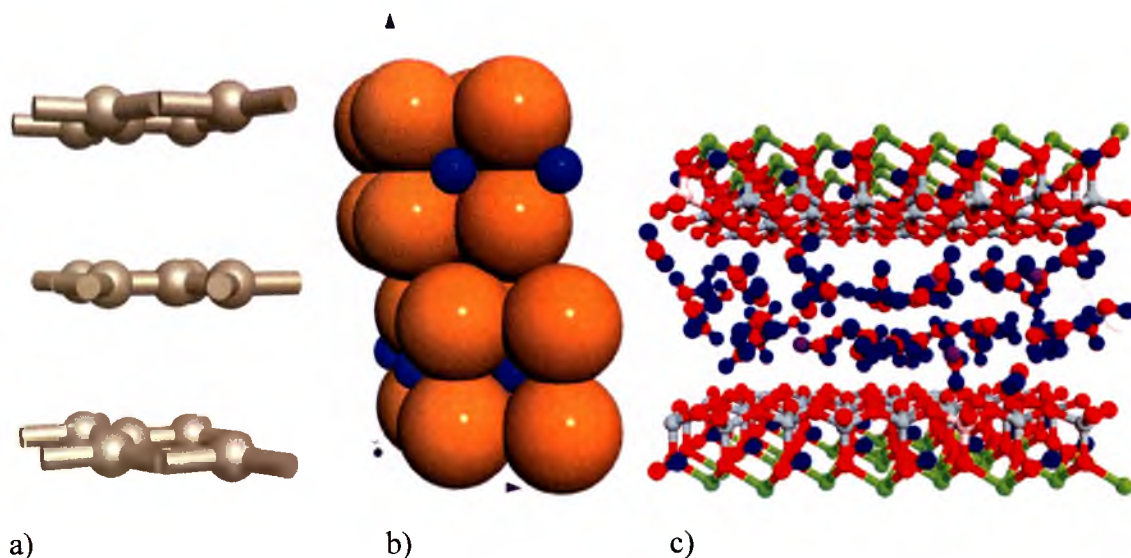
Nieorganiczne materiały charakteryzujące się strukturą warstwową, lub posiadające w swej strukturze krystalicznej tunele bądź kanały są obecnie intensywnie analizowane, nie tylko ze względu na ich unikalne właściwości chemiczne i fizyczne, lecz przede wszystkim przez wzgląd na ich potencjalne możliwości aplikacyjne w wielu gałęziach techniki. Obszary nauki o materiałach i technologii takie jak: mikroelektronika, optyka, kataliza, nadprzewodnictwo korzystają z możliwości sterowania strukturą oraz właściwościami i stabilnością struktur warstwowych. Materiały o strukturze warstwowej ze względu na specyficzną strukturę oferują możliwość projektowania nowych materiałów o przeróżnych właściwościach.

Struktury warstwowe stanowią liczną rodzinę wśród związków wtrąceniowych. Stosując klasyfikację Li i Whittinghama [14] związki wtrąceniowe o strukturze warstwowej można podzielić na:

- pojedyncze struktury warstwowe typu grafitu lub azotku boru.
- tlenki metali przejściowych i di-chalkogenidy.
- naturalnie występujące minerały (takie jak mika czy monmorylonit) oraz syntetyczne fosforany lub krzemiany metali przejściowych.

Sieć grafitu składa się z płaskich warstw nałożonych jedna na drugą. Każda warstwa ma strukturę plastra miodu- atomy węgla ułożone są w regularne sześciokąty (rys.5.a). W obrębie warstw, atomy węgla połączone są wiązaniami kowalencyjnymi, natomiast między warstwami działają tylko słabe siły van der Waals'a [15].

Chalkogenid MoS_2 składa się z molibdenu umieszczonego między dwiema warstwami siarki, warstwy MoO_6 są związane równocześnie sześcioma mocnymi wiązaniami $\text{Mo} - \text{S}$ a słabe wiązania van der Waals'a pomiędzy atomami siarki $\text{S} - \text{S}$ powodują swobodę przesuwania się między sobą warstw, co z kolei daje możliwość zastosowania MoS_2 jako środki poślizgowe, smary itp.(rys.5.b) [16].



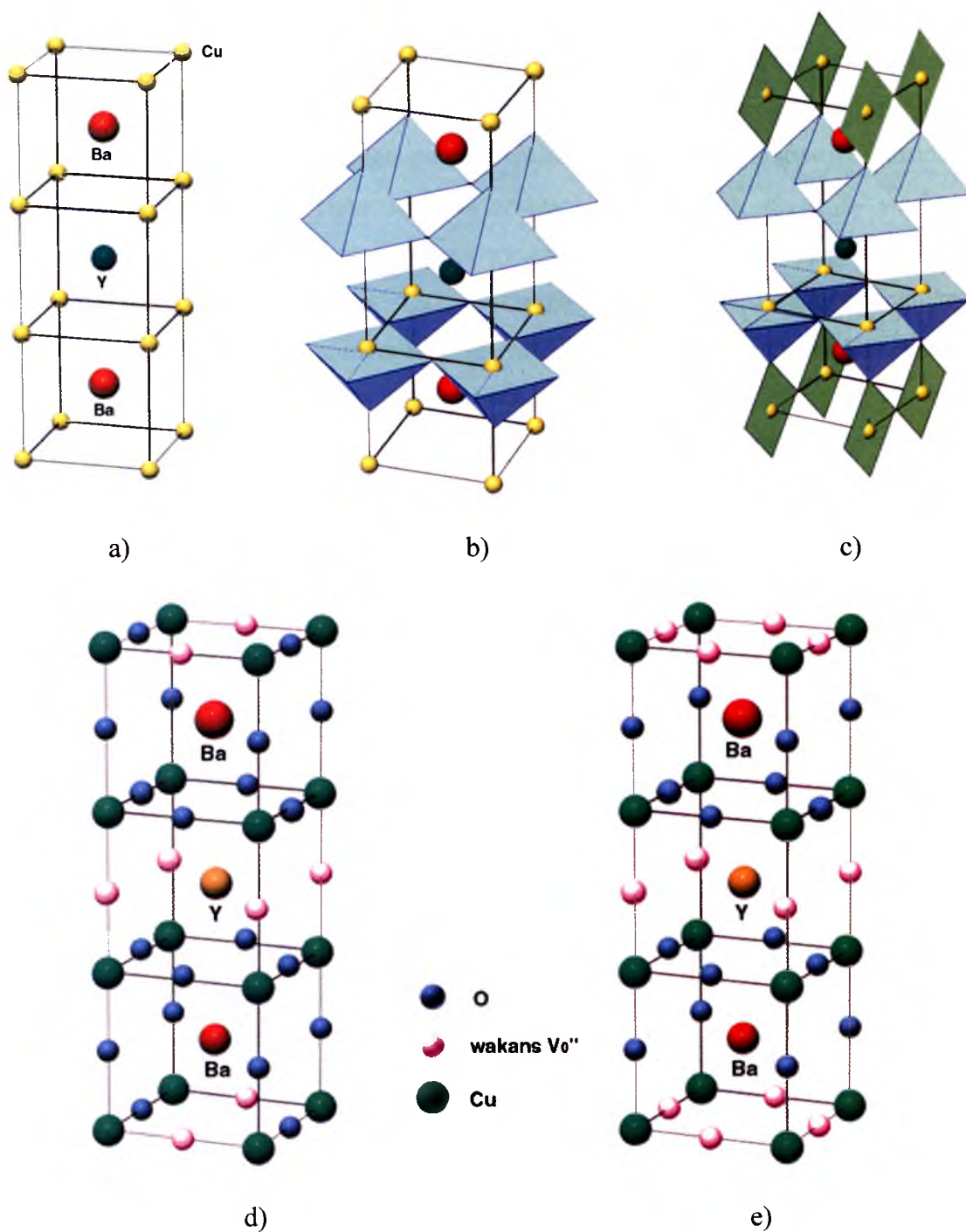
Rys.5. Struktury warstwowe spośród związków wtrąceniowych: grafitu (a), MoS_2 (b), monmorylonitu (c) [17].

Monmorylonit zbudowany jest z pakietów składających się z dwóch warstw tetraedrycznych i zawartej między nimi warstwy oktaedrycznej. Podstawowymi elementami strukturalnymi warstwy tetraedrycznej są czworościany krzemowo-tlenowe połączone ze sobą narożami, a warstwy oktaedrycznej połączone między sobą

krawędziami. Warstwy tetraedryczne skierowane są wystającymi wierzchołkami do środka pakietu (rys.5.c). Aniony tlenu – wspólne dla obu warstw – otaczają razem z grupami wodorotlenowymi kationy glinu, tworząc ośmiościany warstwy oktaedrycznej. Warstwy w pakiecie połączone są silnymi wiązaniami jonowo-atomowymi [17].

Warstwowe perowskity formują się zazwyczaj pod wpływem deficytu kationu lub anionu w idealnej sieci perowskitowej ABX_3 . W pewnych warunkach perowskitowe oktaedry BX_6 , degenerują się do postaci piramid BX_5 , tetraedrów BX_4 , łańcuchów $X - B - X$ itd., wzdłuż jednego bądź dwóch kierunków. Dochodzi do powstania struktur warstwowych perowskitopodobnych uformowanych z połączenia dwóch odmiennych typów struktur. Z tego względu warstwowe perowskity wykazujących wiele różnorodnych interesujących właściwości [18].

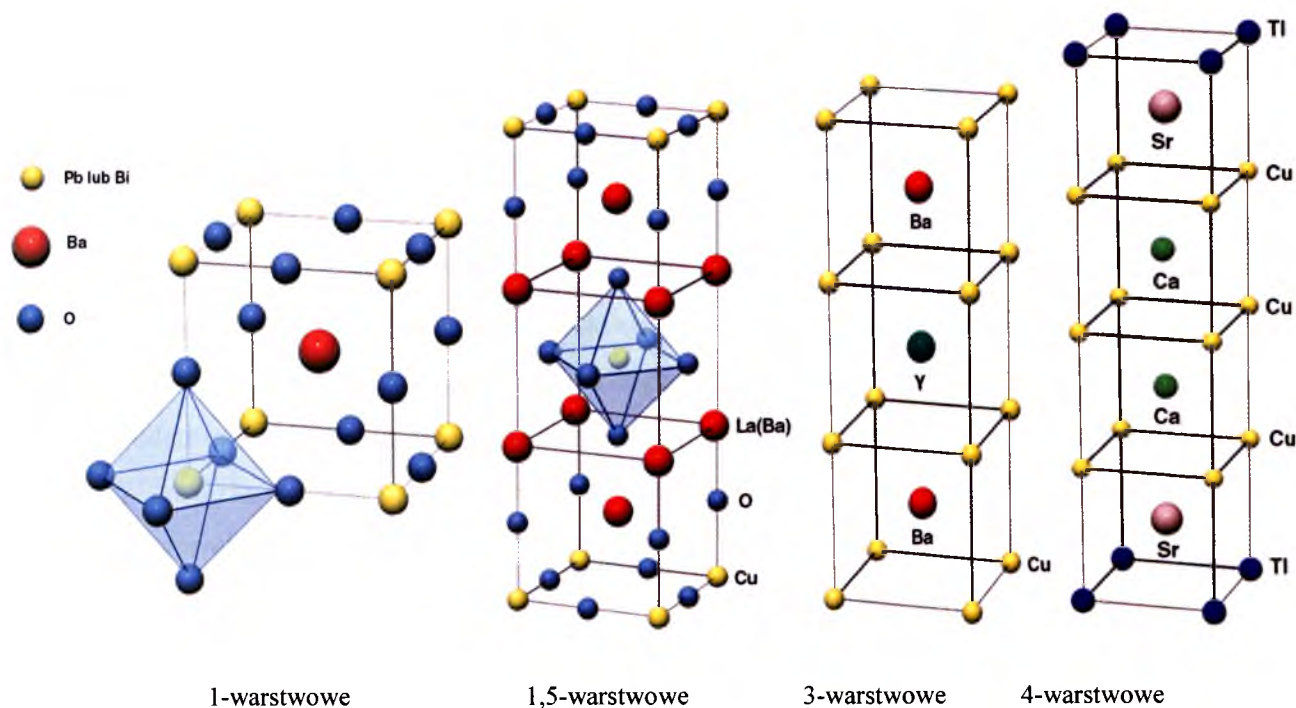
Zainteresowanie warstwowymi tlenkami wzrosło wraz z odkryciem nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTSC) na bazie miedzi. Wysokotemperaturowe nadprzewodniki na bazie tlenków miedzi opierają się głównie o strukturę perowskitopodobną. Najwcześniej odkrytym nadprzewodnikiem wysokotemperaturowym był $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-Ba-Cu-O) [19]. Struktura jego charakteryzuje się wieloma osobliwościami występujących równocześnie tj.: uporządkowanie kationów, deficyt anionów tlenowych, warstwowość, defekty punktowe itp.. Analiza rentgenowska pozwoliła ustalić, iż komórkę elementarną Y-Ba-Cu-O można opisać jako system trzech perowskitowych sześciątów (rys.6.a.). Wierzchołki sześciątów obsadzają kationy miedzi (Cu), a kationy Ba-Y osadzone są w centrach sześciątów, naprzemiennie i uporządkowane wzdłuż osi c . Wykazano, że występują dwie modyfikacje Y-Ba-Cu-O. Pierwsza dla $\delta = 1$ ($YBa_2Cu_3O_6$) opisująca stan nienadprzewodzący, krystalizuje w układzie tetragonalnym i występuje w zakresie $\delta = 0,5 - 1$ (rys.6.b.). Druga modyfikacja dla $\delta = 0$ ($YBa_2Cu_3O_7$), w której występuje stan nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, wykazuje symetrię układu rombowego ($Pmmm$) dla zakresu $\delta = 0 - 0,5$ (rys.6.c.). W obydwu przypadkach występują wakanse tlenowe V''_O na pionowych krawędziach środkowego sześcianu. Przy $\delta = 1$ wakanse tlenowe występują również w komórce elementarnej na zewnętrznych krawędziach górnego i dolnego sześcianu (rys.6.d.). Dla fazy rombowej $YBa_2Cu_3O_7$ liczba wakansów tlenowych wzrasta, występują one na dolnej i górnej płaszczyźnie zewnętrznych sześciątów (rys.6.e.).



Rys.6. Model struktury $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: komórka elementarna złożona z trzech sześciątów (a); faza tetragonalna - $YBa_2Cu_3O_6$ (b); faza rombowa - $YBa_2Cu_3O_7$ (c); położenie wakansów tlenowych dla $\delta = 1$ (d) położenie wakansów tlenowych dla $\delta = 0$ (e) [13, 19, 20].

Strukturę krystaliczną czterech typowych nadprzewodników ($BaPb_xBi_{1-x}O_3$, $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$, $YBa_2Cu_3O_7$, $TlSr_2Ca_2Cu_3O_9$) - reprezentantów czterech klas - przedstawiono na rysunku 7. Klasa pierwsza przedstawia nadprzewodniki

jednowarstwowe o regularnej strukturze typu ABO_3 , których przykładem mogą być np.: $BaPb_xBi_{1-x}O_3$, $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. Nadprzewodniki w grupie drugiej wykazują strukturę A_2BO_4 , składającą się z kolejno przeplatających się warstw perowskitowej ABO_3 oraz warstw AO. Z krystalograficznego punktu widzenia są to trójwarstwowe struktury, biorąc jednak pod uwagę elementy powtarzające się przyjęto, iż są to struktury 1,5-warstwowe. Klasycznymi przykładami związków należących do tej grupy są np.: $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$, $(Nd_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$. Grupa trzecia nadprzewodników wysokotemperaturowych o ogólnym wzorze $A_1A'_2B_3O_x$ wyróżnia się istnieniem w swej strukturze dwóch rodzajów jonów w miejscach A (A i A') oraz jednym typem jonów B . Wykazuje strukturę trójwarstwową. Struktury czterowarstwowe zaliczamy do czwartej grupy nadprzewodników o wzorze ogólnym: $(A/A')-(B/B')-O$, które charakteryzują się posiadaniem w swej budowie chemicznej dwóch rodzajów jonów A (A i A') oraz dwóch rodzajów jonów B (B i B'). Typowym przedstawicielem tej klasy jest $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9+x}$ [18].



Rys.7. Struktura krystaliczna czterech grup warstwowych perowskitopodobnych nadprzewodników [21].

Warstwowe perowskitopodobne struktury sklasyfikować można również biorąc pod uwagę rodzaj warstwy rozdzielającej bloki o strukturze typu perowskitu $A_{m-1}B_mO_{3m-1}$ zbudowane z kationów metali alkalicznych - A lub kationów metali ziem

rzadkich – A' , gdzie m to ilość warstw perowskitowych wzdłuż osi c struktury [21, 22]. W ten sposób wyróżnić można trzy rodziny warstwowych związków i roztworów stałych [23]:

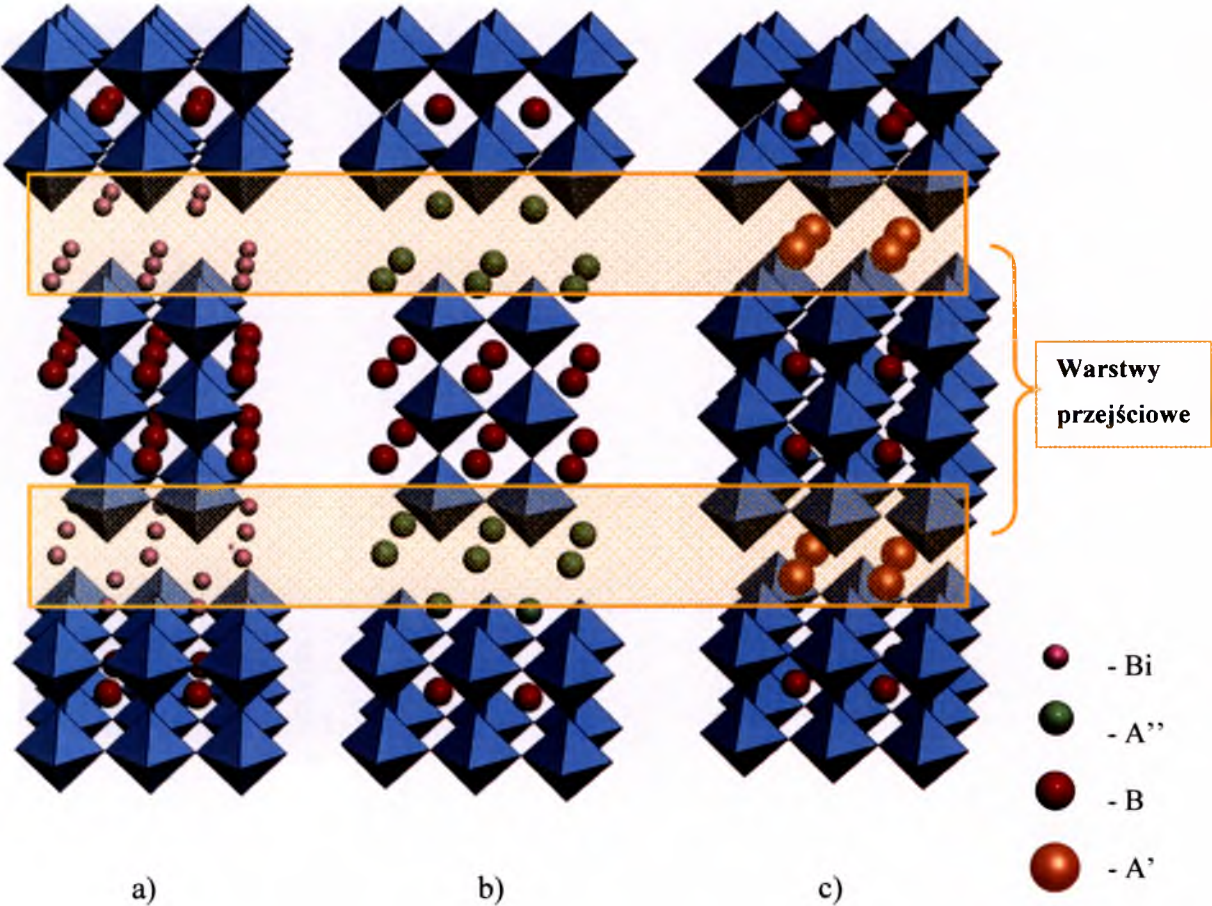
- ✓ fazy Aurivilliusa (rys.8.a);
- ✓ fazy Ruddlesden-Popper'a (rys.8.b);
- ✓ fazy Dion-Jacobson'a (rys.8.c).

Fazy Aurivilliusa. Model struktury warstwowych perowskitopodobnych tlenków o wzorze ogólnym: $[\text{Bi}_2\text{O}_2] [\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$ zaproponował w 1949 roku B. Aurivillius. Łącuchy oktaedrów BO_6 rozdzielane są warstwą kationów $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ bizmutowo-tlenowymi. W zależności od liczby m fazy typu Aurivilliusa charakteryzują się specyficzną siecią krystaliczną oraz interesującymi własnościami fizycznymi. W większości są one ferroelektrykami o wysokich temperaturach Curie ($m=2$: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) lub dużym przewodnictwem elektrycznym ($m=1$: Bi_2WO_6) [24]. Fazami Aurivilliusa, które były przedmiotem badań niniejszej pracy poświęcono oddzielne podrozdziały (2.3.2 i 2.3.3).

Fazy Ruddlesden-Popper'a. W latach 1957-58 S. N. Ruddlesden i P. Popper [25,26] odkrywają istnienie nowej grupy warstwowych materiałów perowskitowych, silnie spokrewnionych z fazami Aurivilliusa. Formują się one według zależności $\text{M}_n[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$. Warstwy perowskitowe $(\text{ABO})_m$ rozdzielone są warstwą AO typu halitu (NaCl). W fazach Ruddlesden-Popper'a kationy warstwy pośredniej są podwójnie dodatnio naładowane. Stąd nadmiar ujemnego ładunku w blokach perowskitowych. W związku z tym można sformułować wzór ogólny struktur typu Ruddlesden-Popper'a w formie: $\text{A}''_2[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$. Większość roztworów stałych z tej rodziny to wysokotemperaturowe nadprzewodniki grupy drugiej ($\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$, K_2NiF_4), lub związki o właściwościach ferromagnetycznych ($m=1$: Sr_2CoO_4 , $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{1.2}\text{Rh}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_4$; $m=3$: $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$) [27].

Fazy Dion-Jacobson'a. W 1981 roku Dion et.al.[28] opisał istnienie nowej warstwowej perowskitopodobnej rodziny, blisko spokrewnionej z fazami Ruddlesden-Popper'a. W 1985 roku Jacobson et.al. przedstawili pracę [29] będącą kontynuacją tezy Diona o nowych warstwowych perowskitopodobnych materiałach. Fazy te opisywane są ogólną formułą: $\text{A}'[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]$. Ich struktura zbudowana jest z periodycznie powtarzających się w sieci krystalicznej warstw perowskitowych $\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$ oraz

rozdzielających je warstw utworzonych z kationów metali A' . Kationy B^{+} wchodzą w luki oktaedryczne i otoczone są sześcioma atomami tlenu, kationy A^{+} umiejscawiają się w lukach dodekaedrycznych (kationy te należą do warstw perowskitowych, które są regularnie rozdzielane kationami A'^{2+}). Przy czym może dochodzić do rozmaitego rozłożenia względem siebie bloków perowskitowych. Stąd pochodzą różne konfiguracje ułożenia kationów A' w warstwie pośredniej. W odróżnieniu od faz Ruddlesden-Popper'a w warstwie pośredniej istnieje nie dwa, lecz jeden jon A' . Ze względu na niższą względną gęstość jonową fazy te charakteryzują się odmiennymi niż struktury typu Ruddlesden-Popper'a właściwościami. Wykazują sprzyjające warunki dla wymiany jonowej, a co za tym idzie charakteryzują się wysokim przewodnictwem jonowym. Przykładem najprostszego roztworu stałego tego typu jest $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$. Należy do grupy przestrzennej $P2_1am$, wykazuje oprócz wysokiego przewodnictwa właściwości ferroelektryczne oraz magnetoelektryczne. Fazy Dion-Jacobson'a to w dużej części nadprzewodniki z trzeciej grupy [30].



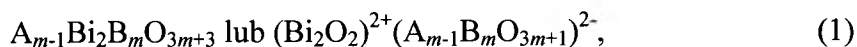
Rys.8. Schemat warstwowych struktur perowskitopodobnych o $m=3$: Aurivilliusa(a), Ruddlesden-Popper'a (b), Dion-Jacobson'a (c) [31].

Modyfikacje składu chemicznego (izomorficzne podstawienia w położenia A i B oraz niezachowanie stechiometrii w wyniku powstawania wakansów kationowych lub anionowych) jak również zróżnicowanie procesów technologicznych powoduje powstawanie struktur warstwowych o różnorodnych właściwościach takich jak: wysokie przewodnictwo jonowe, właściwości dielektryczne, nadprzewodnictwo, luminescencja, oporność magnetyczna. Z tych względów konieczne jest projektowanie nowych roztworów stałych o strukturze warstwowej oraz ich analiza pod względem możliwości aplikacyjnych [22].

2.3.2 Bizmutowe warstwowe perowskitopodobne tlenki (*BLPO*)

2.3.2.1 Ogólna charakterystyka

Bizmutowe warstwowe perowskitopodobne tlenki (*BLPO* - *bismuth layered perovskites oxide*) po raz pierwszy opisał Aurivillius w 1949 roku [6]. Subbarao w 1962 roku [28] przedstawił ich ogólny wzór chemiczny w następującej formie:



gdzie:

m - liczba warstw perowskitowych (tlenowo – oktaedrycznych) przeplatanych w kierunku osi z warstwami bizmutowymi;

A , B – kationy o ściśle określonych promieniach jonowych i wartościowościach:

A – najczęściej Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K i pierwiastki ziem rzadkich;

B – najczęściej Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co i Cr.

W strukturach *BLPO* liczba koordynacyjna metalu A wynosi $k_A = 12$, natomiast liczba koordynacyjna atomu B wynosi $k_B = 6$. Położenia A i B mogą być zajmowane przez atomy jednego, dwóch lub więcej pierwiastków, lecz w zgodzie z następującą zależnością:

$$\sum X_A V_A = X_B V_B = 6m, \quad (2)$$

gdzie:

X – koncentracja jonów A i B ;

V – wartościowość poszczególnych jonów [9];

Sieć krystaliczna tego typu związków zbudowana jest z warstw perowskitowych oktaedrów, które otrzymuje się przez przecięcie regularnej perowskitopodobnej sieci równoległymi płaszczyznami (001), przeplatającymi się periodycznie w tetraedrami bizmutowo-tlenowymi [33]. Dzięki temu, że warstwy Bi_2O_2 są równoległe do płaszczyzny (001) warstw perowskitopodobnych, struktura *BLPO* powyżej temperatury Curie ma charakter tetragonalny. W zależności od liczby m oktaedrów wyróżniono wśród *BLPO* sześć grup morfotropowych (tabela.1). Jedynym przedstawicielem *BLPO* o $m = 8$ (rys.9.f.) jest $Bi_9Ti_3Fe_5O_{27}$. Wyróżnia go rombowa deformacja komórki elementarnej o wartości $c_0 = 7,620$ nm. Wykazuje właściwości zarówno ferroelektryczne, jak i ferromagnetyczne [34].

Większość tego typu związków posiada w temperaturze pokojowej właściwości ferroelektryczne, punkt Curie w zakresie $T_c = 573\text{-}1223\text{ K}$ ($300\text{-}950^\circ\text{C}$) i temperaturę topnienia $T_{melt} > 1373\text{ K}$ (1100°C).

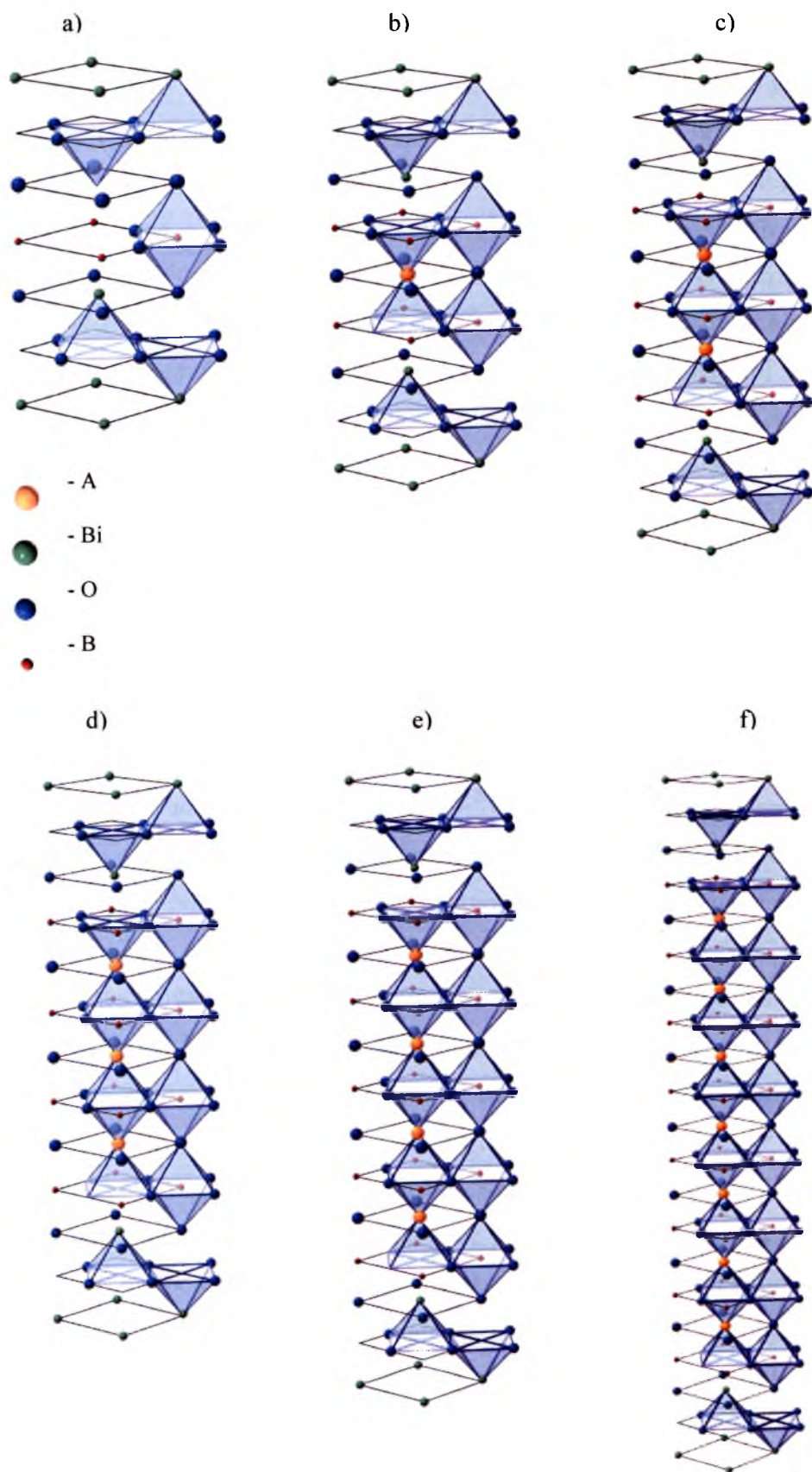
Tabela 1. Grupy morfotropowe *BLPO*.

L.p.	<i>m</i>	WZÓR OGÓLNY	PRZEDSTAWICIEL GRUPY
1	1	Bi_2BO_6	Bi_2WO_6 , Bi_2MoO_6
2	2	$\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$	$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
3	3	$\text{A}_2\text{Bi}_2\text{B}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $\text{Bi}_2\text{SrNaNb}_3\text{O}_{12}$
4	4	$\text{A}_3\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{15}$	$\text{Bi}_5\text{CaTi}_3\text{O}_{15}$ $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$
5	5	$\text{A}_4\text{Bi}_2\text{B}_5\text{O}_{18}$	$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ $\text{SrBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$
6	8	$\text{A}_7\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{27}$	$\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$

W wielu związkach *BLPO* stwierdzono oznaki efektu piezoelektrycznego, lecz brak oznak stanu ferroelektrycznego (np. $m=2$: $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, $m=4$: $\text{Bi}_4\text{PbTiO}_{15}$). W innych stwierdzono występowanie stanu ferroelektrycznego, a brak informacji o efekcie piezoelektrycznym (np. $m=5$: $\text{Bi}_4\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$) [35].

2.3.2.2 Bi_2WO_6 ($m = 1$)

Najprostszy typ struktury w rodzinie związków Aurivilliusa tworzą materiały o $m=1$ (rys.9.a.). Strukturę ich można opisać przez zmieniające się wzajemnie sekwencje warstw bizmutowo-tlenowych o strukturze typu fluorytu z warstwami tlenowych oktaedrów perowskitowych BO_6 . Istnieje ponad 20 różnych kompozycji tego typu: oksyfluoryty takie jak $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, $\text{Bi}_2\text{TaO}_5\text{F}$, minerały koechlinitu (Bi_2MO_6),



Rys. 9. Struktura *BLPO*: $m = 1$ (a); $m = 2$ (b); $m = 3$ (c); $m = 4$ (d); $m = 5$ (e); $m = 8$ (f).

rubelitu (Bi_2WO_6). Aurivillius stwierdził, iż większość oksyfluorytów, a w szczególności $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, posiadają niezdefektowaną strukturę tetragonalną. Zdeformowaną strukturę ortorombową wykazuje natomiast Bi_2WO_6 o grupie przestrzennej $Pca21$ i parametrach komórki elementarnej $a_0=0,5457$ nm., $b_0=0,5436$ nm., $c_0=1,6427$ nm.. Jest ona opisywana jako połączenie równych rozmiarów przekształceń wyidealizowanej struktury macierzystej $Fmmm$ wywodzącej się ze struktury $I4/mmm$. Przekształcenia struktury powodują powstanie wiązań kowalencyjnych między jonami Bi i kilkoma jonami O , zajmującymi miejsce na wierzchołkach ośmiościanów WO_6 . Tworzenie się tych wiązań zapewnia stabilizację struktury. Otrzymywane jest zazwyczaj w reakcji w fazie stałej z tlenków w temperaturze około 1075 K wykazuje właściwości ferroelektryczne, które zaczynają zanikać od temperatury Curie $T_C=1215$ K [36, 37].

2.3.2.3 $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$)

Tytanian-niobian bizmutu $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ jest przedstawicielem związków typu $A_{m-1}B_2B_mO_{3m+3}$ o $m=2$ (Rys.9.b.). Struktura krystaliczna, została opisana, przez Aurivilliusa jest zbudowana z warstw $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, pomiędzy którymi upakowane są warstwy BiNbTiO_7^{2-} . Jony Nb i Ti są zlokalizowane w centrach oktaedrów tlenowych, tworząc łańcuchy O-Nb/Ti-O. Wysokość warstwy perowskitowej oddzielonej warstwą Bi_2O_2 w $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ odpowiada czterem odległościom O-Nb/Ti-O ($m=2$). Ceramika $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ syntetyzowana jest zazwyczaj w reakcji w fazie stałej, ze stechiometrycznej mieszaniny tlenków (Bi_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5), w temperaturze 1125 K, oraz kilkakrotnie spiekana w temperaturze z zakresu 1320-1473 K. Tak otrzymana ceramika wykazuje ziarna o kształcie płytkowatym o średniej wielkości 10 μm . W $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ zaobserwowano występowanie 90° domen. Analiza rentgenowska dowiodła, że krystalizuje on w układzie rombowym. Badanie przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury w polu pomiarowym o częstotliwości 100 kHz wykazała istnienie ostrego piku w temperaturze $T_c=1187$ K. Przemiana ta ma charakter ferroelektryczny, na co wskazuje istnienie nienasyconej pętli histerezy ferroelektrycznej. Materiał ceramiczny $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ jest piezoelektrykiem o wartości współczynnika sprzężenia elektromechanicznego $k_p = 1$ % oraz współczynnika piezoelektrycznego $d_{33} = 3,8$ pC/N [24, 38-41].

2.3.2.4 Bi₄Ti₃O₁₂ (*m* = 3)

Tytanian bizmutu Bi₄Ti₃O₁₂ jest pierwszym z odkrytych przez Aurivilliusa bizmutowych związków o warstwowej perowskitopodobnej strukturze. Krystaliczna struktura Bi₄Ti₃O₁₂ (*m*=3 – Rys.9.c.) może być opisana jako wzajemny wzrost warstw (Bi₂Ti₃O₁₀)²⁻, wykazujących perowskitową strukturę, rozdzielonych warstwami bizmutowo-tlenowymi (Bi₂O₂)²⁺. Bi₄Ti₃O₁₂ można otrzymać w postaci polikrystalicznej ceramiki, kryształów oraz cienkich warstw. W temperaturze pokojowej Bi₄Ti₃O₁₂ zazwyczaj wykazuje strukturę rombową o parametrach komórki elementarnej: $a_0=0,5404$ nm., $b_0=0,5441$ nm., $c_0= 3,3791$ nm. (grupa przestrzenna *B2ab*, która powyżej temperatury Curie przechodzi w układ tetragonalny (*4mmm*)). Badania dylatometryczne oraz obserwacje mikrostruktury wskazują, iż litą ceramikę Bi₄Ti₃O₁₂ o wykształconych słupkowatych ziarnach (7 – 14 μm) zaobserwowano po spieczeniu tlenków w temperaturze wyższej od 1323 K. Ferroelektryczna temperatura Curie wynosi $T_c=950$ K dla wartości przenikalności elektrycznej $\epsilon=1300$. Nasyconą pętlę histerezy ferroelektrycznej można zaobserwować dopiero po przyłożeniu pola rzędu 2000 kV/cm. Polaryzacja spontaniczna oraz pole koercji osiągają wtedy znaczne wartości $P_S = 50$ μC/cm², $E_C = 50$ kV/cm. Dane literaturowe opisują również wyniki badań optycznych na cienkich warstwach otrzymanych metodą żolowo-żelową. Ze względu na wyżej wymienione właściwości tytanian bizmutu Bi₄Ti₃O₁₂ jest materiałem ferroelektrycznym z szerokim pasmem zastosowań w przemyśle elektronicznym [42-48].

2.3.2.5 SrBi₄Ti₄O₁₅ (*m* = 4)

SrBi₄Ti₄O₁₅ charakteryzują się strukturą warstwową o *m*=4 (rys.9.d.). Otrzymywany jest zazwyczaj w reakcji w fazie stałej z mieszaniny: Bi₂O₃, TiO₂, SrCO₃ i syntetyzowany w temperaturze około 1073 K. Tytanian strontu bizmutu wykazuje symetrię układu rombowego ($a_0=0,5428$ nm., $b_0=0,5438$ nm., $c_0= 4,0940$ nm.;) o grupie przestrzennej *Bb2Im*, a zbudowany jest z tetraedrów bizmutowo-tlenowych umiejscowionych, pomiędzy trzema warstwami perowskitowymi. Jest ferroelektrykiem z przemianą fazową w temperaturze $T_c=800$ K. Ferroelektryczna pętla histerezy otrzymana przy polu 130 kV/cm wykazuje polaryzację spontaniczną $P_S=7,2$ μC/cm² o polu koercji $E_C = 70$ kV/cm [49, 50].

$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ należy do grupy związków typu Aurivilliusa, w którego budowie strukturalnej wzdłuż grubości można wyróżnić pięć oktaedrów tlenowych (rys.9.e.). Charakteryzuje się symetrią układu tetragonalnego o wartościach stałych sieciowych: $a_0=0,3860$ nm., $b_0=0,3860$ nm., $c_0= 4,8800$ nm.. Temperaturowa zależność przenikalności dielektrycznej wykazuje maksimum w temperaturze $T_c=600$ K. Zaobserwowano również nieliniową zależność polaryzacji od natężenia pola elektrycznego [34].

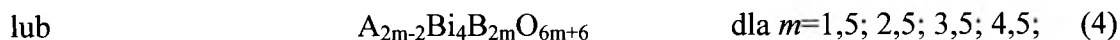
Związki typu Aurivilliusa charakteryzują się szeregiem unikalnych właściwości, interesujących ze względów aplikacyjnych. Ceramika na bazie *BLPO* znajduje zastosowanie w elektroakustyce do budowy np. wysokotemperaturowych przetworników piezoelektrycznych różnego rodzaju, natomiast kryształy i cienkie warstwy, ze względu na silną anizotropię właściwości optycznych, znajdują zastosowanie jako elektrooptyczne modulatory, wyświetlacze, monitory ekranowe, pamięci ferroelektryczne itd. [51].

2.3.3 Mieszane bizmutowe warstwowe perowskitopodobne tlenki (*M-BLPO*)

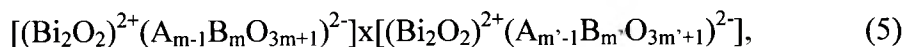
2.3.3.1 Ogólna charakterystyka

Istnienie rodziny mieszanych bizmutowych warstwowych perowskitopodobnych tlenków zostało zaproponowane po raz pierwszy przez Kikuchiego w 1977 roku. Zauważono występowanie zaburzonego wzrostu struktury bizmutowych warstwowych perowskitopodobnych tlenków (*BLPO*). Stwierdzono możliwość przeplatania się warstw o różnej wartości m . Związki o takim typie struktury nazwano mieszanymi fazami typu Aurivilliusa lub mieszanymi bizmutowymi warstwowymi perowskitopodobnymi tlenkami (*M-BLPO – mixed bismuth layered perovskites oxide*). Hipotetyczna struktura *M-BLPO* składa się z połowy komórki elementarnej z „ m ” i połowy komórki elementarnej z „ $m+1$ ”. Warstwy m i $m+1$ są przesunięte względem rozdzielających je warstw bizmutowo - tlenowych o $a_0/\sqrt{2}$ w kierunku [001], gdzie a_0 - parametr regularnej komórki perowskitowej. Prowadzi to do tego, że w kierunku [001] następują kolejno po sobie wycinki łańcuchów złożonych z m oraz z $m+1$ oktaedrów połączonych wierzchołkami oraz wycinki łańcuchów regularnych poliedrów BO_{12} i AO_{12} połączonych krawędziami [52]. W związku z tym możliwe jest wykształcenie się czterech grup nowych materiałów, których formuły wraz z przykładami przedstawicieli przedstawiono w tabeli 2.

Ze wzorów ogólnych opisujących poszczególne *M-BLPO* o $m = 1,5; 2,5; 3,5; 4,5$ wysunięto ogólną zależność w postaci:



co w zapisie z podziałem na warstwy bizmutowo-tlenowe i perowskitowe przedstawia się następująco:



gdzie:

m - liczba warstw perowskitowych wzdłuż grubości w kierunku osi z ;

$$m' = m+1$$

A, B – kationy o ściśle określonych promieniach jonowych i wartościowościach:

A – najczęściej Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K i pierwiastki ziem rzadkich;

B – najczęściej Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co i Cr.

Tabela 2. Grupy morfotropowe *M-BLPO*.

L.p.	<i>m</i>	WZÓR OGÓLNY	PRZEDSTAWICIEL GRUPY
1	1,5	$\left. \begin{array}{ll} \text{Bi}_2\text{BO}_6 & m = 1 \\ \text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9 & m = 2 \end{array} \right\} \text{ABi}_4\text{B}_3\text{O}_{15}$	$\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$
2	2,5	$\left. \begin{array}{ll} \text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9 & m = 2 \\ \text{A}_2\text{Bi}_2\text{B}_3\text{O}_{12} & m = 3 \end{array} \right\} \text{A}_3\text{Bi}_4\text{B}_5\text{O}_{21}$	$\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{NbO}_{21}$
3	3,5	$\left. \begin{array}{ll} \text{A}_2\text{Bi}_2\text{B}_3\text{O}_{12} & m = 3 \\ \text{A}_3\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{15} & m = 4 \end{array} \right\} \text{A}_5\text{Bi}_4\text{B}_7\text{O}_{27}$	$\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$
4	4,5	$\left. \begin{array}{ll} \text{A}_3\text{Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{15} & m = 4 \\ \text{A}_2\text{Bi}_2\text{B}_5\text{O}_{18} & m = 5 \end{array} \right\} \text{A}_7\text{Bi}_4\text{B}_9\text{O}_{33}$	NIEZNANY

Model hipotetycznej struktury *M-BLPO* o $m=1,5$, zbudowano w oparciu o model struktury *BLPO* o $m=1$ i $m=2$. Pomiedzy warstwę bizmutowo-tlenową wprowadzono warstwy perowskitowe pochodzące od *BLPO* o $m=2$ i $m=1$ i przesunięto je między sobą o $a_0/\sqrt{2}$ w kierunku [001] (rys.11.). Atom Bi w strukturach *M-BLPO* występuje w stanie walencyjnym Bi^{3+} , w położeniach *A* w warstwach perowskitowych lub poza nimi w warstwach pośrednich. Rozmiary promieni jonowych kationów *A* i *B* wchodzących w skład komórki elementarnej *M-BLPO* muszą spełniać wymagania analogiczne jak w przypadku jonów tworzących strukturę perowskitową [53,54]. W celu lepszego zrozumienia krystalochemicznych kryteriów formowania się *M-BLPO* zaproponowano wykorzystanie geometrycznego współczynnika tolerancji *t* [55].

$$t' = \frac{R_{\text{Bi}} + R_{\text{O}}}{R_{\text{A}} + R_{\text{O}}}, \quad t'' = \frac{R_{\text{Bi}} + R_{\text{O}}}{\sqrt{2} \cdot (R_{\text{B}} + R_{\text{O}})} \quad (6)$$

gdzie:

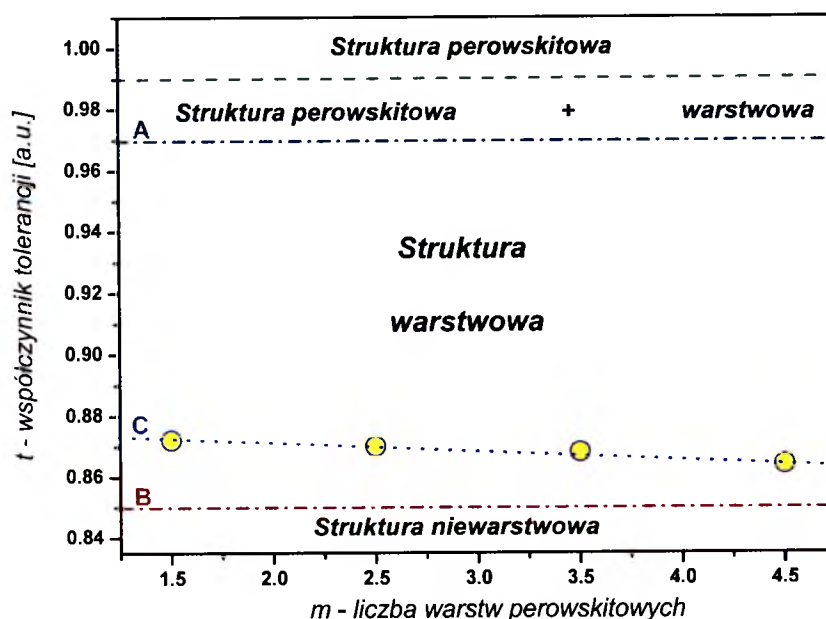
R_{A} – promień jonowy atomu w miejscu *A*,

R_{B} - promień jonowy atomu w miejscu *B*,

R_{Bi} - promień jonowy atomu bizmutu,

R_{O} - promień jonowy atomu tlenu *O*.

Aby otrzymać strukturę typu perowskitu współczynnik tolerancji t dla związków i roztworów stałych typu ABO_3 musi osiągać $t > 0,99$, dla $t = 0,85-0,97$ powstają perowskitopodobne struktury warstwowe, a dla $t = 0,97-0,99$ istnieje stabilna struktura perowskitowa (rys.10.). Zauważono, iż dla M -BLPO ze wzrostem m maleje współczynnik tolerancji t [55].



Rys.10. Zależność współczynnika tolerancji od ilości warstw perowskitowych m [55]: A - górna granica współczynnika tolerancji dla struktur warstwowych; B – dolna granic współczynnika tolerancji dla struktur warstwowych; C – krzywa tolerancji dla M -BLPO.

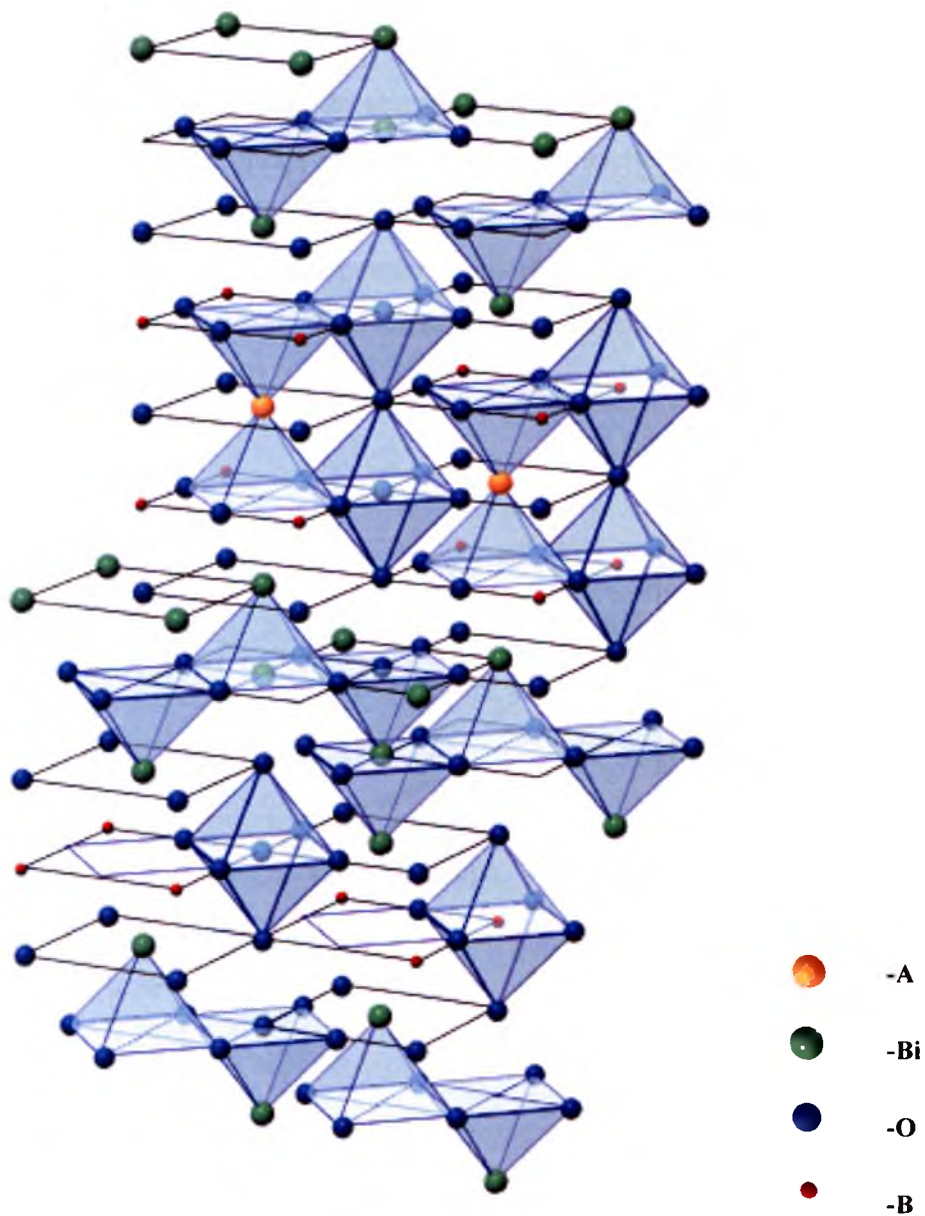
Atomy A i B w M -BLPO umiejscowione są w warstwach perowskitowych, dlatego też problem promieni jonowych i wiązań można rozpatrywać jak dla perowskitów, biorąc pod uwagę również deformację wiązań w warstwach bizmutowo-tlenowych [56,57]. Długość wiązań międzyatomowych L_{A-O} można wyliczyć zarówno z teoretycznych jak i eksperymentalnych parametrów zredukowanej komórki elementarnej:

$$L_{A-O}(teor.) = \frac{\bar{a}_{teor}}{\sqrt{2}}$$

$$L_{A-O}(eksp.) = \frac{\bar{a}_{eksp}}{\sqrt{2}}$$

Złożona sieć krystaliczna, którą charakteryzują się M -BLPO ma odzwierciedlenie zarówno w mikrostrukturze jak i we właściwościach związków

i roztworów stałych należących do tej rodziny. Zazwyczaj są to materiały ferroelektryczne, trudno polaryzowalne i wykazujące przemianę fazową w wysokich temperaturach. Domieszkowanie różnego rodzaju tlenkami pozwala sterować właściwościami fizycznymi *M-BLPO*.

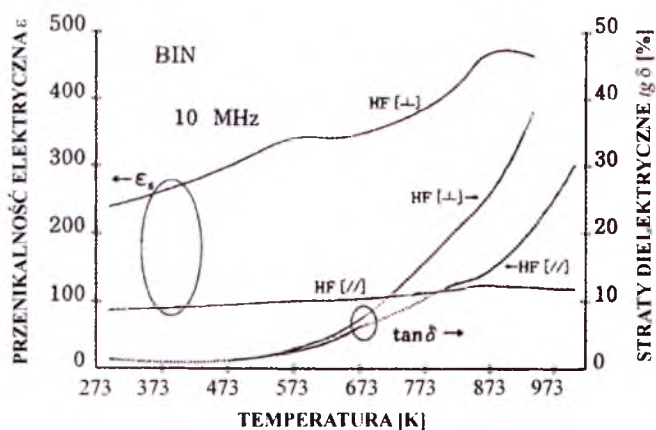


Rys.11. Hipotetyczna struktura mieszanej fazy Aurivilliusa o $\langle m \rangle = 1,5$.

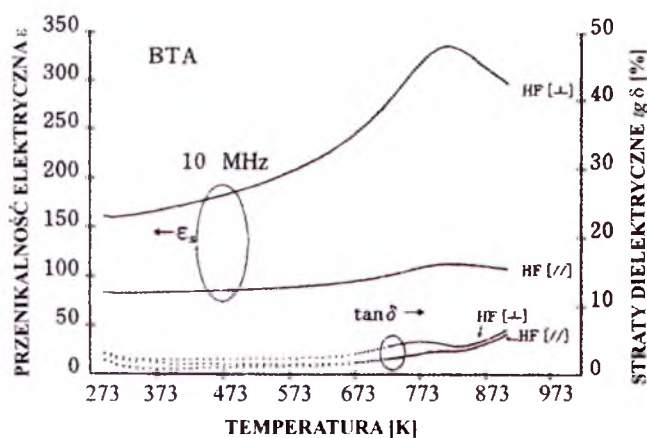
2.3.3.1.1 Związki typu $\text{ABi}_4\text{B}_3\text{O}_{15}$ ($m=1,5$)

Rodzina związków i roztworów stałych typu $\text{ABi}_4\text{B}_3\text{O}_{15}$ charakteryzuje się strukturą zbudowaną z warstw *BLPO* o $m=1$ opisanych ogólnym wzorem Bi_2BO_6 i warstw *BLPO* $m=2$ o ogólnym wzorze $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$, przeplatających się wzajemnie. W wyniku tego otrzymuje się strukturę o $m=1,5$ o ogólnej formule $\text{ABi}_4\text{B}_3\text{O}_{15}$, w której oktaedry BO_6 rozdzielone są warstwami Bi_2O_2 (rys.13).

Dotychczasowe doniesienia literaturowe na temat materiałów wykazujących mieszaną strukturę o $m=1,5$ skupiają się jedynie na kilku roztworach stałych. Ceramika niobianu bizmutu $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (BIN) charakteryzuje się warstwową perowskitopodobną strukturą o symetrii rombowej i parametrach komórki elementarne $a_0 = 0,5464$ nm., $b_0 = 0,5340$ nm., $c_0 = 2,1010$ nm.. Wytwarzana jest najczęściej metodą swobodnego spiekania z prostych tlenków [58].



a)



b)

Rys.12. Zależność przenikalności elektrycznej ϵ i tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$ w funkcji temperatury dla ceramiki: $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (a); $\text{Bi}_5\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ (b) [58].

Podobnie ceramikę $\text{Bi}_5\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ wytwarza się metodą konwencjonalną w temperaturze z zakresu 1223-1413 K. Strukturę $\text{Bi}_5\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ (BTA) w zapisie warstwowym przedstawić można jako: $[(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{TaO}_4)^{3-}] [(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{BiTa}_2\text{O}_7)^{1-}]$. Wykazuje ona symetrię rombową o parametrach komórki elementarnej: $a_0=0,5434$, $b_0=0,5394$, $c_0=2,082$ nm. Teoretyczna gęstość $\text{Bi}_5\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ wynosi $\rho_x=9,80$ g/cm³. Na rysunku 12 przedstawiono zależność stałej dielektrycznej ϵ w funkcji temperatury T dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ i $\text{Bi}_5\text{Ta}_3\text{O}_{15}$ mierzoną w polu o częstotliwości 10 MHz przyłożonym równolegle \parallel i prostopadle \perp do osi c . Na krzywej dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ zaobserwowano dwa piki: pierwszy w temperaturze 573 K oraz kolejny w zakresie temperaturowym 773-873 K. Dla ceramiki BTA występuje maksimum przenikalności elektrycznej ϵ w temperaturze 828 K. Przyłożenie pola pomiarowego równolegle do osi c powoduje brak jakichkolwiek zmian na krzywej $\epsilon(T)$ zarówno dla ceramiki BTA jak i dla BIN. Tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg}\delta$ pod wpływem temperatury wykazuje przebieg typowy dla materiałów ferroelektrycznych (lokalne maksimum w temperaturze Curie) [58].

Dane literaturowe wskazują, że do *M-BLPO* z $m=1,5$ można zaliczyć również ceramikę $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ (BTNW). W budowie krystalicznej roztworu stałego $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ tworzą się warstwy o strukturze perowskitopodobnej *BLPO* z $m=1$ i składzie Bi_2WO_6 , przeplatające się z innymi perowskitopodobnymi *BLPO* z $m=2$ i składzie $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Ceramika $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymywana jest z prostych tlenków (Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , WO_3) w wyniku reakcji w fazie stałej. Zagęszczanie metodą swobodnego spiekania prowadzone jest poprzez kilkakrotne spiekanie (w temperaturze 1323 K przez 3 godziny [59] lub w 1273 K przez 72 godziny [60]). Trudności związane z optymalizacją warunków technologicznych $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ prowadziły do otrzymywania dwufazowych mieszanin $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ i Bi_2WO_6 [59].

Badania rentgenowskie wskazują na brak jednoznacznych wyników, co do krystalizacji BTNW. Kikuchi proponował, że BTNW wykazuje symetrię ortorombową (o parametrach komórki elementarnej: $a_0=0,5414$ nm., $b_0=0,5415$ nm., $c_0=2,0890$ nm.;) [8], podczas gdy Lisińska-Czekaj wskazuje na układ tetragonalny ($a_0=b_0=0,3835$ nm., $c_0=2,0950$ nm.;) [59] lub rombowy ($a_0=0,5431$ nm., $b_0=0,5425$ nm., $c_0=4,1638$ nm.;) [61]. Również Snedden używając metody Rietvelda klasyfikuje BTNW do grupy przestrzennej *I2cm* ($a_0=0,5423$ nm., $b_0=0,5403$ nm., $c_0=4,1744$ nm.;) [60].

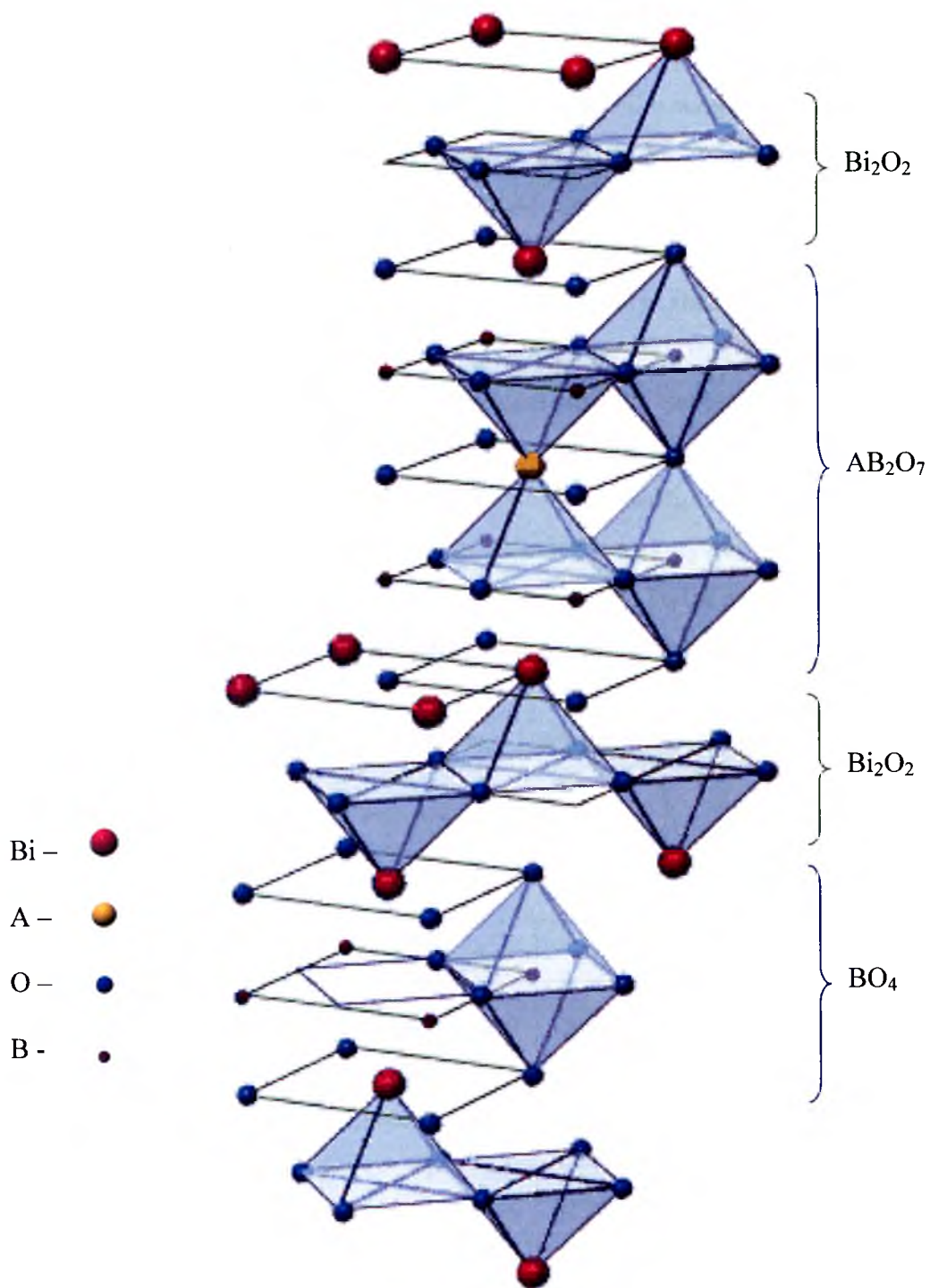
Nie zaobserwowano dotąd w BTNW typowej dla struktur warstwowych mikrostruktury o ziarnach w kształcie blaszkowatym, igłowym i płytkowatym. Zauważono istnienie

przemiany fazowej w ceramice $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$. Maksimum przenikalności elektrycznej ϵ na krzywej $\epsilon(T)$ występuje w temperaturze 673 K przy wartości $\epsilon=3400$. Jednocześnie następuje wysoki wzrost strat dielektrycznych, które w T_C przyjmują wartość $\text{tg}\delta=20$.

W roztworze stałym $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{15}$ również stwierdzono warstwową strukturę o $m=1,5$. Ceramikę na jego bazie otrzymuje się w 1273 K. Analiza rentgenowska oraz obserwacje prowadzone przy użyciu mikroskopu elektronowego potwierdziły warstwową strukturę $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{15}$. Zbudowana jest ona z warstw $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ rozdzielonych blokami o m (Bi_2WO_6) i $m+1$ ($\text{Bi}_3\text{Ti}_{1,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{15}$) ułożonych wzdłuż osi c . Kompleksowa analiza rentgenowska wykazała, iż mieszana warstwowa perowskitopodobna struktura $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_{15}$ wykazuje położenia atomów najbliższe grupie przestrzennej $I2cm$ o numerze 46: $-cba$ z parametrami komórki elementarnej $a_0=0,5409$ nm., $b_0=0,5384$ nm., $c_0=4,1529$ nm.. Autorzy wskazują na $I4/mmm$ (nie jak uważano wcześniej $P4/mmm$) jako macierzystą grupę $M\text{-BLPO}$ z $m=1,5$ [62].

Próby otrzymania innych nowych $M\text{-BLPO}$ na bazie $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ poprzez sterowanie domieszkami jonów tytanu i niobu ($\text{Bi}_5\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Ti}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1,5}\text{WNb}_{0,5}\text{O}_{15}$) prowadziły najczęściej do wytworzenia wieloskładnikowych mieszanin [59].

$M\text{-BLPO}$ o $m=1,5$ są niezwykle ciekawymi materiałami ze względów aplikacyjnych. Z uwagi na unikalną strukturę (bliską strukturze Bi_2WO_6) mogą charakteryzować się wysokim przewodnictwem jonowym, oraz ekstremalnymi wartościami temperatur przemiany fazowej.



Rys.13. Hipotetyczna struktura mieszanej fazy Aurivilliusa dla $\langle m \rangle = 1,5$.

2.3.3.1.2 Związki typu $A_3Bi_4B_5O_{21}$ ($m=2,5$)

Struktura *M-BLPO* o $m=2,5$ formuje się w wyniku wzajemnego przeplatania się warstw *BLPO* o $m=2$ $ABi_2B_2O_9$ oraz warstw *BLPO* $m=3$ $A_2Bi_2B_3O_{12}$. Struktura taka składa się, więc z warstw AB_2O_7 i $A_2B_3O_{10}$ przedzielonych warstwą bizmutowo tlenową $(Bi_2O_2)^{2+}$ (rys.16).

Zsyntetyzowano dotąd cztery główne roztwory stałe wykazujące tego typu budowę strukturalną ($Bi_7Ti_4TaO_{21}$, $Bi_7Ti_4NbO_{21}$, $SrBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$, $BaBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$). Wszystkie one charakteryzują się istnieniem dwóch anomalii na temperaturowej krzywej przenikalności elektrycznej (tabela.3.). Jednocześnie badania derywatograficzne $Bi_7Ti_4TaO_{21}$, $SrBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$, $BaBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$ nie wykazały endotermicznych pików w pobliżu dwóch maksimów na krzywej $\varepsilon(T)$. Zaobserwowano, iż obsadzenie miejsc *A*, które zajmuje bizmut *Bi* w $Bi_7Ti_4TaO_{21}$, $Bi_7Ti_4NbO_{21}$, jonami *Sr* i *Ba* wpływa na obniżenie się temperatury przemiany fazowej (tabela 3) [8].

Tabela 3. Klasyfikacja i parametry strukturalne *M-BLPO* o $m=2,5$ [8].

Wzór chemiczny <i>M-BLPO</i> o $m=2,5$	Parametry sieciowe komórki elementarnej [nm]			Temperatura przemiany fazowej [K]
	a_0	b_0	c_0	
$SrBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$	0,5424	0,5429	2,9090	753; 983
$BaBi_6Ti_3Nb_2O_{21}$	0,5460	0,5471	2,9470	583; 973
$Bi_7Ti_4NbO_{21}$	0,5433	0,5466	2,9030	923; 1073
$Bi_7Ti_4TaO_{21}$	0,5458	0,5491	2,9090	963; 1143

Horiuchi i Kikuchi [8] w 1977 roku jako pierwsi wytworzyli ceramikę tytanianu niobianu bizmutu $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ (BTN) metodą swobodnego spiekania (1373 K). Przeprowadzono zaawansowane badania struktury krystalicznej oraz mikrostruktury tego związku, które potwierdziły istnienie periodycznie przeplatających się warstw Bi_3TiNbO_9 i $Bi_4Ti_3O_{12}$ (rys.14.) [68]. Zastosowanie podobnego procesu

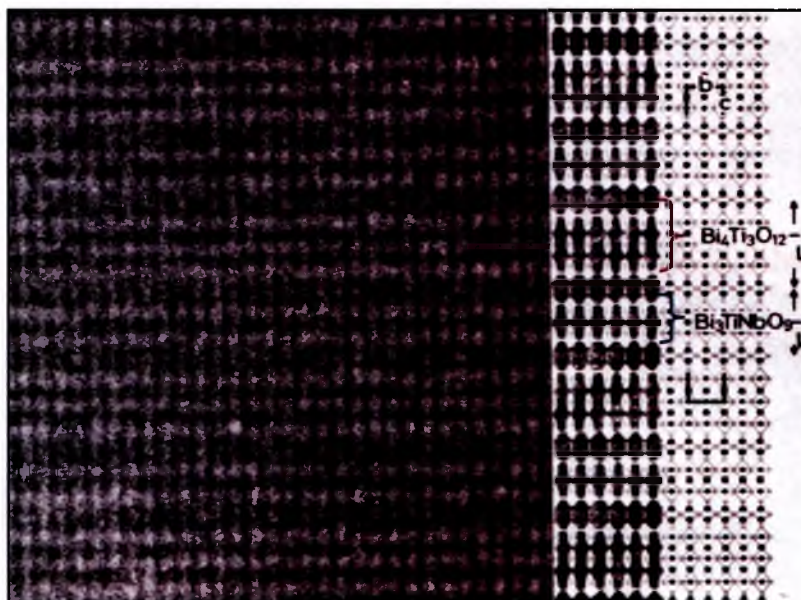
technologicznego przez innych autorów prowadziło jednak do trzymania niewielkiej ilości fazy z $m=2$ $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ [63].

Trudności podczas otrzymywania ceramiki BTN metodą swobodnego spiekania wpłynęły na poszukiwanie alternatywnych sposobów syntezy. Dzięki użyciu metody Pechinniego (synteza z użyciem metaloorganicznego prekursora) można znacznie obniżyć temperaturę syntezy $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$. Krystalizacja BTN zachodzi wówczas w 673 K, z równoczesnym formowaniem się fazy $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ (573 – 660 K). Wyrzewanie tej dwufazowej mieszaniny w 675-775 K powoduje wykryształowanie czystej fazy BTN bez segregacji innych tlenków metali. Względnie niska temperatura otrzymywania wpływa na rozmiar ziaren – otrzymano ziarna o średnim rozmiarze 1-3 μm . Badanie właściwości dielektrycznych takiej ceramiki wskazuje na istnienie podwójnej anomalii na krzywej $\varepsilon(T)$. Na wysoką aktywność piezoelektryczną wskazują wartości współczynników $d_{33} = 20 \cdot 10^{-12}$ C/N, $k_{33} = 10$ %. [64]

Rozwój technologii w dziedzinie wytwarzania cienkich warstw oraz monokryształów wpłynął na podjęcie prób otrzymania w takiej postaci roztworu stałego *M-BLPO* z $m=2,5$ $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$. Cienkie warstwy BTN otrzymywane są metodą zolowo-żelową z metaloorganicznych roztworów octanu bizmutu, etanolanu niobu, *n*-butanolanu tytanu i osadza się je na podłożu krzemowym, platynowym lub na szkle. Warstwy krystalizują w temperaturze 1023 K, poddawane dwukrotnemu wygrzewaniu. Wykazują nieliniową zależność $P(E)$, co również zaobserwowano w monokryształach $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ o wartościach: $P_S = 14,77$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r = 5,65$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 127$ kV/cm. [65].

Monokryształy $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ wytwarzane są metodą topienia („flux method”). Mieszanina odpowiednio dobranych tlenków jest nagrzewana w platynowym tyglu do temperatury 1473 K z prędkością 573 K na godzinę, wytrzymywana w tej temperaturze przez czas 5 godzin, następnie chłodzona do temperatury 973 K i pozostawiona w niej przez kilka dni, po czym chłodzona do temperatury pokojowej. Strukturę monokryształów $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ przyporządkowano do grupy *Ima2*. Wykazano, że wzrost monokryształów najprawdopodobniej występuje wzdłuż osi *x*, a nie jak twierdzono wcześniej wzdłuż osi *z*. Temperaturowy pomiar stałych sieciowych wskazuje, iż kryształy BTN w temperaturze z zakresu 900-950 K, podobnie jak w temperaturze pokojowej, wykazują symetrię ortorombową. Dopiero w 1100 K BTN przechodzi do układu tetragonalnego w fazę paraelektryczną. Potwierdziła to również elektronowa analiza mikroskopowa, dzięki której zaobserwowano istnienie struktury domenowej

z domenami 90° , która zaniknęła w temperaturze 1100 K. Wskazuje to, iż drugi pik na krzywej przenikalności elektrycznej od temperatury $\epsilon(T)$ odpowiadający 1105 K odpowiada przemianie fazowej ferroelektryk-paraelektryk [66, 67].

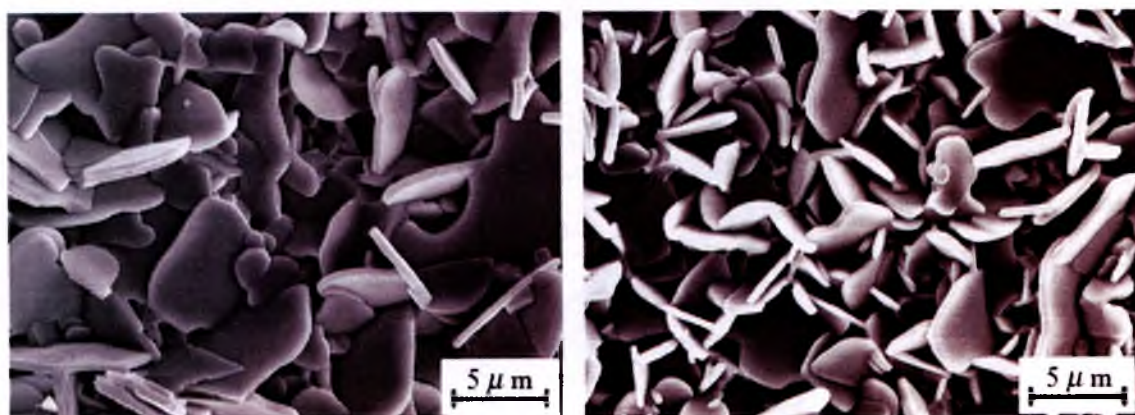


Rys.14. Interpretacja obrazu z mikroskopu elektronowego ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ [68].

Podczas domieszkowania jonami tytanu i wolframu według wzoru $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x/2}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_{x/2}\text{O}_{21}$ (dla $(0 \leq x \leq 1)$) zauważono obniżenie temperatury przemiany fazowej, co można powiązać ze zwiększeniem współczynnika tolerancji t (czynnika geometrycznego struktury typu perowskitu). Zauważono również zmniejszaniem się objętości komórki elementarnej ze wzrostem wartości x . $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x/2}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_{x/2}\text{O}_{21}$ dla $x = 0,75$ i $x = 1$ wykazywały typową dla *M-BLPO* mikrostrukturę (rys.15.). Zaobserwowano również pętle histerezy ferroelektrycznej dla $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x/2}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_{x/2}\text{O}_{21}$, przy czym najbardziej nasycona występuje dla $x = 0,75$. Polaryzacja remanentna P_R próbek wykazuje tendencję wzrostową w zakresie $x = 0 - 0,75$ (dla $x=0$ $P_R = 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dla $x=0,75$ $P_R = 12,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Jednak dla składu wyższego od $x = 0,75$ zauważono drastyczny spadek P_R . Pole koercji E_C dla wszystkich składów wynosiło 95 kV/cm [69].

$\text{Ca}_2\text{Bi}_6\text{V}_4\text{O}_{21}$ jest kolejnym przykładem roztworów stałych typu $\text{A}_3\text{Bi}_4\text{B}_5\text{O}_{21}$. Technologia otrzymywania oparta jest na procesie spiekania swobodnego w atmosferze tlenu przez 30 godzin w temperaturze 1100 K. Ceramika $\text{Ca}_2\text{Bi}_6\text{V}_4\text{O}_{21}$ charakteryzuje się wysoką wartością parametru komórki elementarnej $c_0 = 1,5612 \text{ nm.}$, ze względu na

wzrost wzdłuż osi z oktaedrów perowskitowych m i $m+1$. Analiza derywatograficzna wskazują na istnienie egzotermicznych pików w temperaturach: 740 K i 820 K oraz 1163 K, przy czym ten ostatni poprzedzony jest pikiem endotermicznym w temperaturze 1133 K i odpowiada topnieniu mieszaniny tlenków. Wartość przewodności właściwej wynoszą: $0,7 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ przy niższym pikie oraz $3,8 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ dla 820 K. Podstawienia w miejsca B lub A jonów Bi^{3+} mogą wpływać na zmniejszenie przewodnictwa jonowego $\text{Ca}_2\text{Bi}_6\text{V}_4\text{O}_{21}$, ponieważ powodują obniżenie symetrii [70].

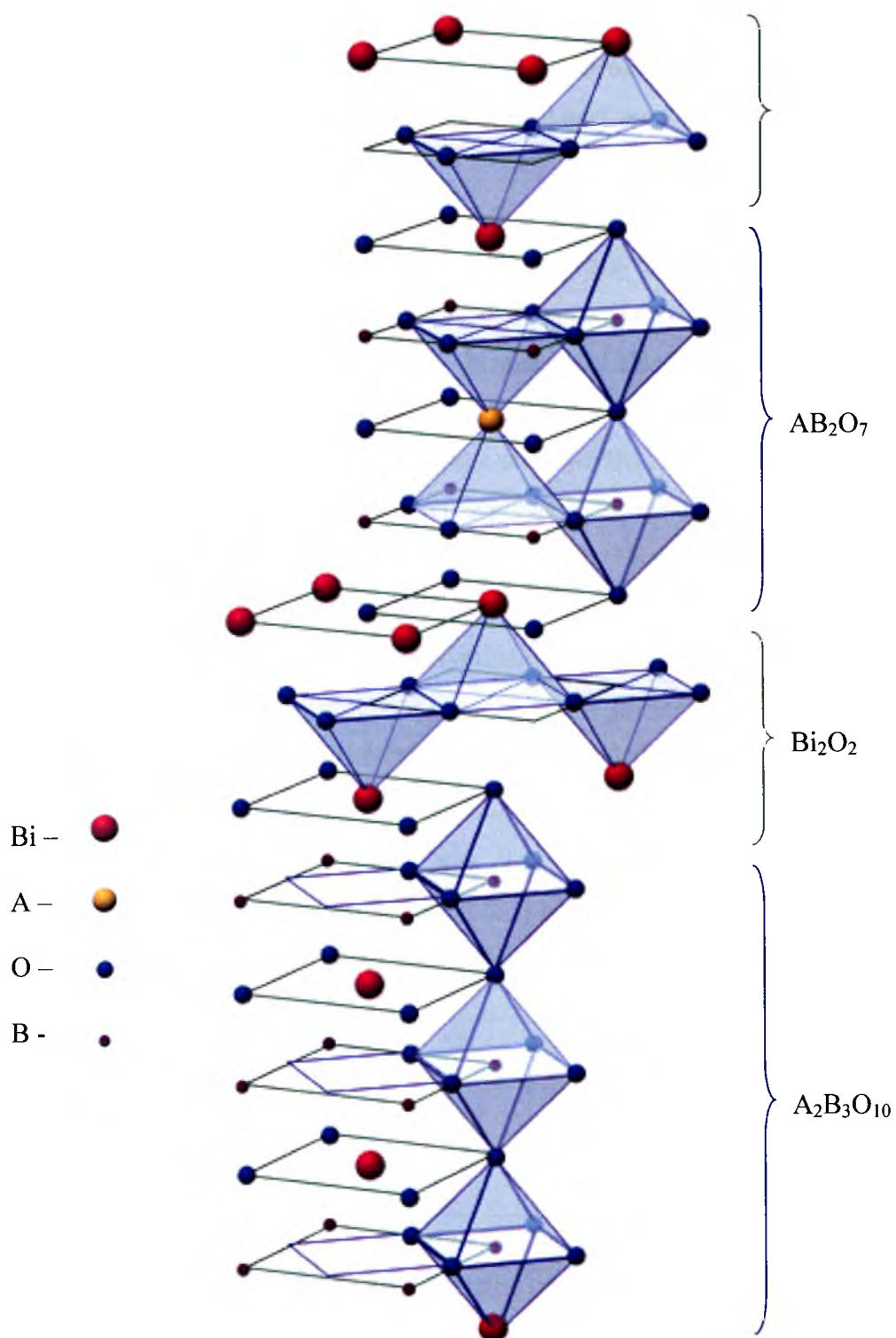


a)

b)

Rys.15. Mikrostruktura ceramiki a) $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,375}\text{Nb}_{0,25}\text{W}_{0,375}\text{O}_{21}$, b) $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_{21}$ [70].

Przegląd literaturowy rodziny roztworów stałych o mieszanej warstwowej perowskitopodobnej strukturze z $m=2,5$ nie dostarcza jednak kompleksowej analizy oraz korelacji pomiędzy strukturą, mikrostrukturą, właściwościami ferroelektrycznymi oraz piezoelektrycznymi, co może być istotnym czynnikiem warunkującym zastosowanie takich struktur jako wysokotemperaturowych przetworników piezoelektrycznych.



Rys.16. Hipotetyczna struktura mieszanej fazy Aurivilliusa dla $\langle m \rangle = 2,5$.

2.3.3.1.3 Związki typu $A_5Bi_4B_7O_{27}$ ($m=3,5$)

Roztwory stałe M - $BLPO$ z $m=3,5$ cechuje struktura złożona z przemienne występujących warstw $BLPO$ o $m=3$ i $m=4$. Rezultatem tego jest powstanie związków typu $A_5Bi_4B_7O_{27}$ (rys.18.).

Materiały ceramiczne $M^{II}Bi_8Ti_7O_{27}$ ($M^{II} = Ca, Ba, Pb$) zazwyczaj wytwarzano metodą swobodnego spiekania (synteza: 923 K przez czas: 1 godzinę, spiekanie: 1073-1173 K przez czas: 1 godzinę) lub prasowania na gorąco (1193-1333 K, ciśnienie 4-12 MPa przez czas: 1-3 godzin). Przejawiają właściwości ferroelektryczne w temperaturze pokojowej oraz silną anizotropię w powiązaniu ze strukturą krystaliczną. W zależności od M^{II} roztwory stałe $M^{II}Bi_8Ti_7O_{27}$ wykazują przemianę fazową w różnych temperaturach. Pod wpływem zmiennego pola elektrycznego w ceramice $CaBi_8Ti_7O_{27}$, $PbBi_8Ti_7O_{27}$, $BaBi_8Ti_7O_{27}$ pojawia się pętla histerezy ferroelektrycznej (rys.17.). Działanie stałego pola elektrycznego o napięciu 8 kV w temperaturze 473 K polaryzuje wyżej wymienioną ceramikę (tabela.4) [71].

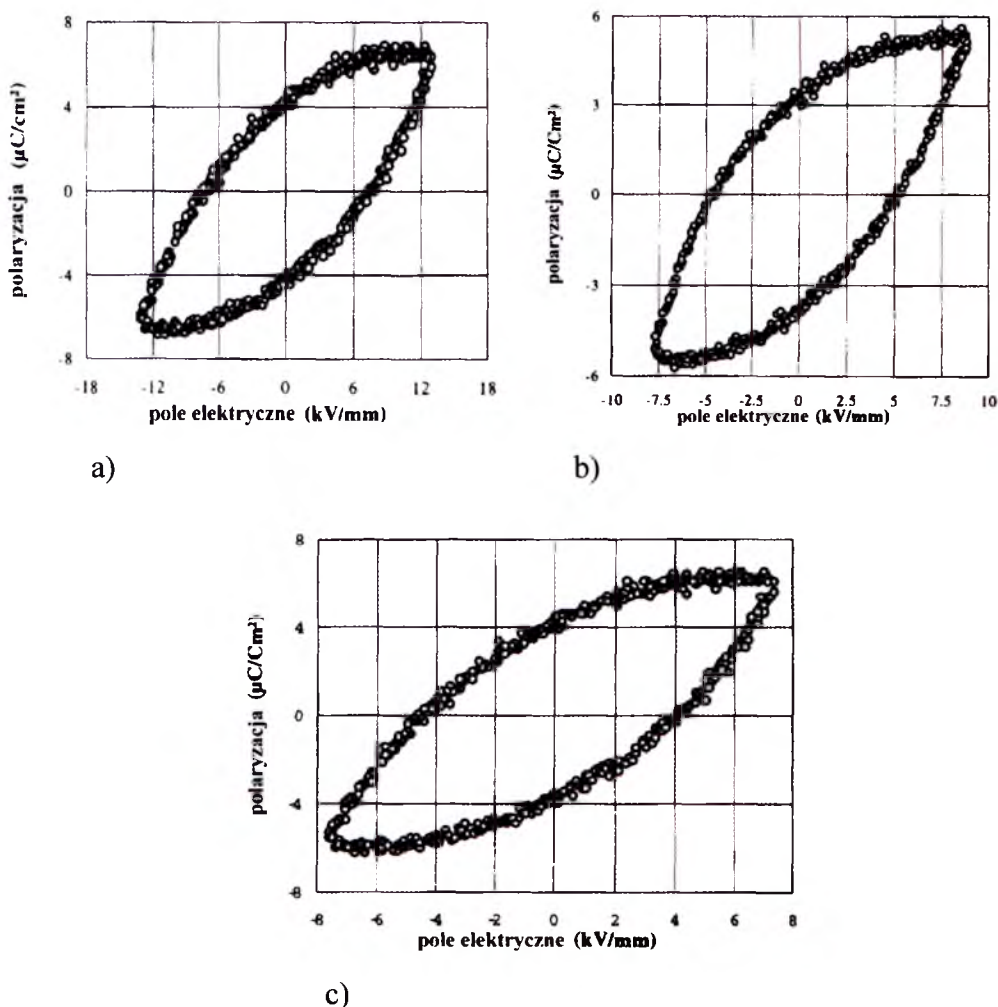
Tabela 4. Parametry dielektryczne i piezoelektryczne charakteryzujące M - $BLPO$ o $m=3,5$ [71].

M - $BLPO$ z $m=3,5$	Temperatura przemiany fazowej T_C [K]	Pole koercji E_C [kV/mm]	Moduł piezoelektryczny d_{33} [pC/N]	Współczynnik sprężenia elektromechanicznego k_p [%]
$CaBi_8Ti_7O_{27}$	923; 1023	58	7,4	3,3
$PbBi_8Ti_7O_{27}$	893	45	6,3	2,2
$BaBi_8Ti_7O_{27}$	793	42	7,5	2,8

Modyfikacje składu chemicznego $BaBi_8Ti_7O_{27}$ poprzez wprowadzenie w miejsce bizmutu atomów lantanu wpływają na właściwości ceramiki $Ba(Bi_{1-x}La_x)_8Ti_7O_{27}$. Roztwory stałe typu $Ba(Bi_{1-x}La_x)_8Ti_7O_{27}$ ($x=0; 0,05; 0,15; 0,25; 0,33; 0,5$) otrzymano w wyniku reakcji w fazie stałej z następujących substratów: $BaCO_3$, Bi_2O_3 , La_2O_3 i TiO_2 (synteza w 1073 K, spiekanie w 1600 K). Dla składów o wartości $x=0-0,25$ otrzymano jednofazowe roztwory stałe, w pozostałych zaobserwowano wykształcenie się drugiej fazy zidentyfikowanej jako $Ba(Bi,La)_2Ti_4O_{12}$. Ze wzrostem ilości domieszki lantanu

zauważono zmniejszenie się objętości komórki elementarnej V_0 . Wartość przenikalności elektrycznej ϵ i tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$ wzrasta do wartości $x=0,15$, a następnie stopniowo maleje. Może być to wywołane zmianą deformacji komórki elementarnej pod wpływem lantanu. Zauważono nieznaczną zmianę stałej dielektrycznej ϵ od częstotliwości f dla $x=0,5$ [72].

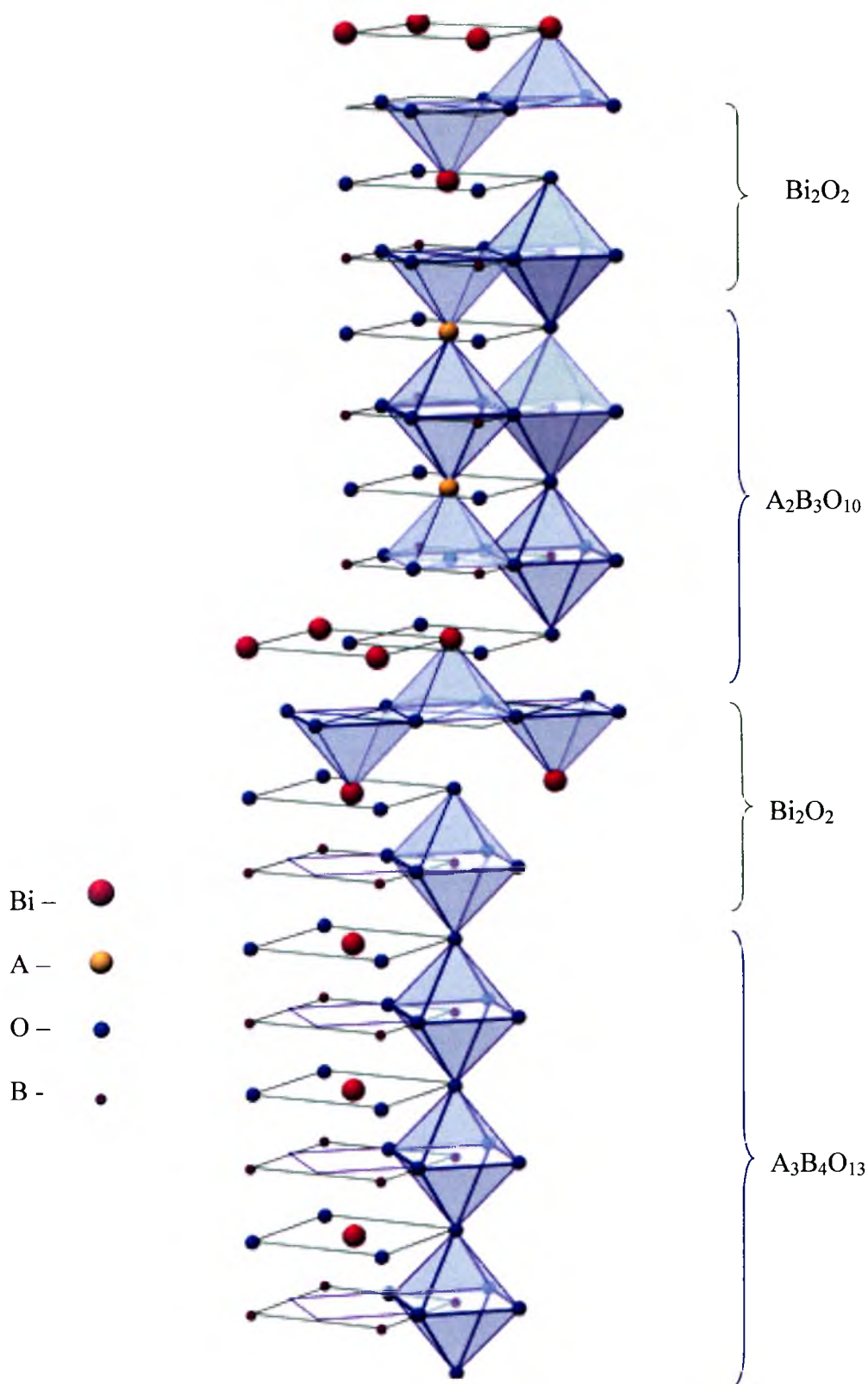
Ceramika $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ wykazuje symetrię układu tetragonalnego o wymiarach komórki elementarnej $a_0=b_0=0,5439$ nm., $c_0=3,6950$ nm. (wzorzec z karty JCPDS o numerze 31-1342). Domieszkowanie jonami lantanu znacząco oddziałuje na strukturę i własności dielektryczne ceramiki. $\text{Sr}(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ formują się dla $x=0,05$ i $x=0,1$, przy czym dla $x=0,15$ wytrąca się druga faza $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Dla $x \geq 0,25$ pojawia się nowa faza $\text{Sr}(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, podczas gdy ze wzrostem wartości x zanika stopniowo faza $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.



Rys. 17. Pętla histerezy ferroelektrycznej dla $M\text{-BLPO}$ o $m=3,5$: a) $\text{CaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$; b) $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$; c) $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ [71].

Parametr komórki elementarnej c_0 zmniejsza się wraz ze wzrostem jonów lantanu w ceramice $\text{Sr}(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$. Stała dielektryczna ε oraz tangens kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$ początkowo wzrasta i osiąga maksimum $\varepsilon_{\max} = 291$ i $\tan \delta_{\max} = 0,0023$ dla $x = 0,25$ przy częstotliwości pomiarowej 1 MHz, a następnie maleje wraz z wydzieleniem się fazy $\text{Sr}(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [73].

Wyżej przedstawione dane literaturowe na temat związków typu $\text{A}_5\text{Bi}_4\text{B}_7\text{O}_{27}$ dostarczają wiadomości o właściwościach ferroelektrycznych oraz strukturze tego typu związków. Jednak sposób syntezy i otrzymywania ceramiki nie został dokładnie przeanalizowany. Istotnym, więc jest zoptymalizowanie warunków technologii otrzymywania $M\text{-BLPO}$ z $m=3,5$, oraz znalezienie zależności między ich strukturą, mikrostrukturą i podstawowymi właściwościami fizycznymi.



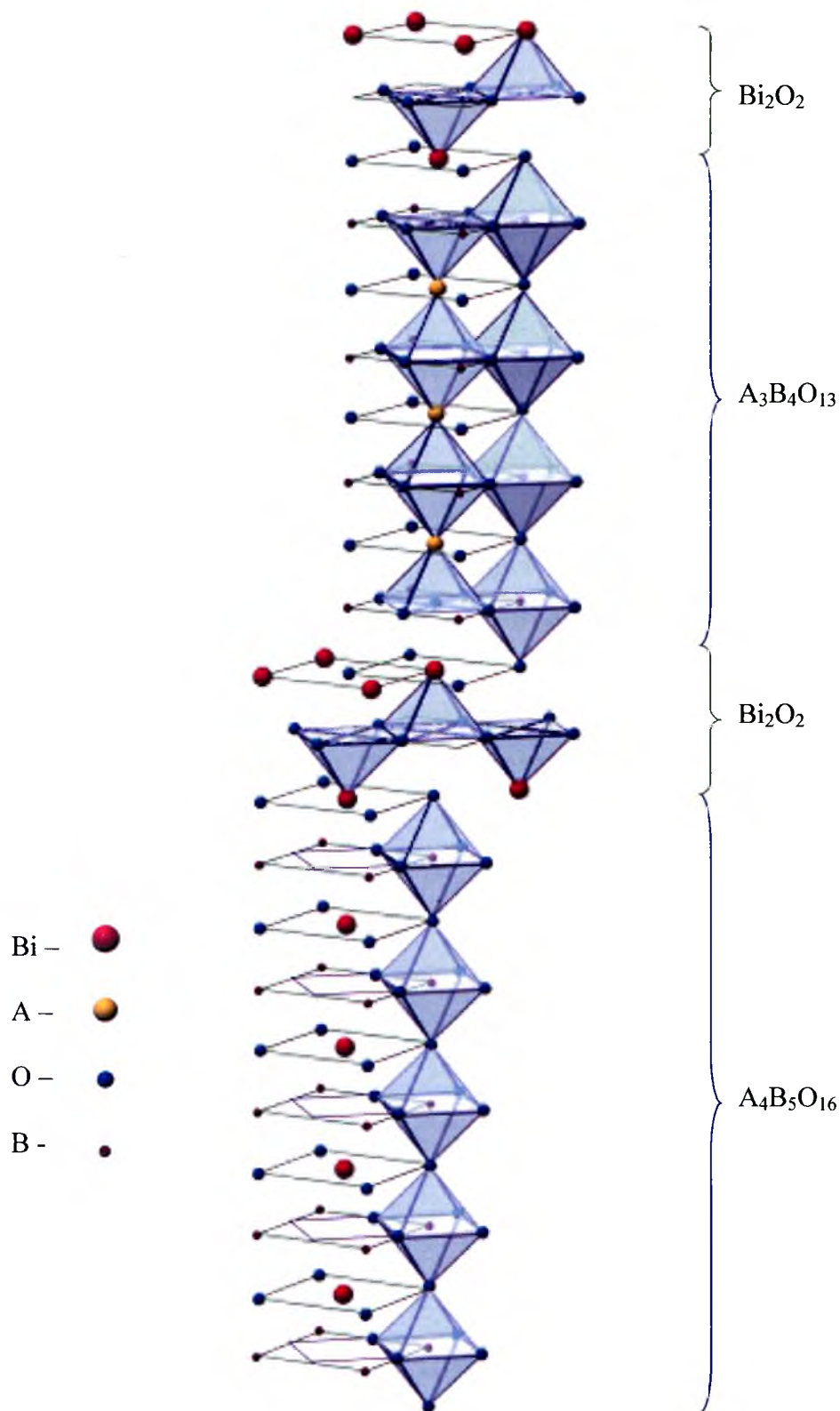
Rys.18. Hipotetyczna struktura mieszanej fazy Aurivilliusa dla $\langle m \rangle = 3,5$.

2.3.3.1.4 Związki typu $A_7Bi_4B_9O_{33}$ ($m=4,5$)

Dotychczas brak jest danych literaturowych na temat *M-BLPO* z $m=4,5$. Literatura donosi natomiast o uzyskaniu związków tego typu (np.: $Ba_{11}TiNb_8O_{33}$) [74, 75] lecz nie zawierających bizmutu.

Hipotetycznie mieszane warstwowe struktury typu $A_7Bi_4B_9O_{33}$ o $m=4,5$ mogłyby powstać w wyniku przeplatania się warstw $A_3Bi_2B_4O_{15}$ i $A_4Bi_2B_5O_{18}$. Struktura $A_7Bi_4B_9O_{33}$ składałaby się z oktaedrów $A_3B_4O_{13}$, $A_4B_5O_{16}$ i warstw Bi_2O_2 (rys.19).

Być może przyczyną braku doniesień w zakresie technologii *M-BLPO* z $m=4,5$ jest fakt, iż układ dążąc do minimum energii łatwiej tworzy mieszaniny dwuskładnikowe o $m=4$ i $m=5$. Celowe jest, więc w miarę możliwości opracowanie technologii wytwarzania struktur tego typu.



Rys.19. Hipotetyczna struktura mieszanej fazy Aurivilliusa dla $\langle m \rangle = 4.5$.

2.4 Podsumowanie

Wśród specjalnych materiałów ceramicznych najszersze zastosowanie znajdują związki chemiczne i roztwory stałe o ogólnym wzorze ABO_3 i strukturze typu perowskitu ($CaTiO_3$). Te unikalne z punktu widzenia elektroniki właściwości fizyko-chemiczne perowskitów należy wiązać z deformacjami ich regularnej struktury krystalicznej i odstępstwami od prostego składu chemicznego ABO_3 . Czynniki te mogą występować niezależnie od siebie, ale mogą również tworzyć dowolne kombinacje. Prowadzi to do powstawania wielu różnych typów struktur perowskitopodobnych.

W grupie złożonych tlenków perowskitopodobnych szczególne miejsce zajmują struktury warstwowe (fazy Dion'a-Jacobsona, fazy Ruddlesdena-Popper'a, fazy Aurivilliusa), a wśród nich nadprzewodniki wysokotemperaturowe (*HTSC*) oraz ferroelektryki o wysokich temperaturach Curie i ogólnym wzorze $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$

W przeglądzie danych literaturowych szczególną uwagę poświęcono materiałom o mieszanej warstwowej perowskitopodobnej strukturze (*M-BLPO*) oraz tym materiałom o strukturze warstwowej (*BLPO*), które były przedmiotem badań w niniejszej pracy doktorskiej.

Z przedstawionego literaturowego przeglądu stanu badań materiałów o mieszanej warstwowej perowskitopodobnej strukturze wynika, iż wiedza o tych materiałach jest niepełna. Na przykład:

- brakuje jednoznacznych informacji o warunkach technologicznych sprzyjających formowaniu się *M-BLPO*;
- nie porównano dotychczas technologii otrzymywania *M-BLPO* z tlenków i z roztworów *BLPO*;
- nie wyjaśniono przyczyny braku w niektórych *M-BLPO* oznak stanu ferroelektrycznego;
- brak analizy *M-BLPO* pod kątem przewodnictwa elektrycznego;
- nie udało się dotąd otrzymać *M-BLPO* o $m=4,5$;

- nie podjęto prób ustalenia korelacji pomiędzy właściwościami odpowiednich *M-BLPO* i *BLPO*.

Autorka niniejszej pracy poprzez kompleksowe badania własne przeprowadzone w latach 2003-2007 oraz wnikliwą analizę materiałów literaturowych podjęła próbę wyjaśnienia niektórych z wyżej wymienionych problemów. Wyniki badań wykonanych w tym zakresie przedstawiono w rozdziale 3.

3. CZĘŚĆ

EKSPERYMENTALNA

3.1 Wprowadzenie

Technologia otrzymywania mieszanych warstwowych perowskitopodobnych struktur ze względu na ich skomplikowaną budowę nastręcza wiele problemów. Należy tak dobrać metodę syntezy i zagęszczania, aby otrzymać jednorodny roztwór stały, charakteryzujący się niską porowatością, co w przypadku struktur warstwowych jest dosyć trudnym zadaniem. W celu zoptymalizowania warunków technologicznych *M-BLPO* zastosowano analizę termiczną (DTA i TG), analizę rentgenowską (XRD), skaningową mikroskopię elektronową (SEM) jak również pomiar gęstości względnej próbek ceramicznych. Przeprowadzono również badania wzajemnych relacji między warunkami technologicznymi a wartościami parametrów dielektrycznych i piezoelektrycznych próbek oraz ich charakterystykami częstotliwościowymi, temperaturowymi i polowymi. Analiza uzyskanych wyników wniosła pewien wkład w poznanie mechanizmów stanu ferroelektrycznego, piezoelektrycznego oraz przewodnictwa elektrycznego w mieszanych strukturach typu Aurivilliusa.

Niniejszy rozdział (3) poświęcono opisowi technologii oraz przedstawieniu metodyki i wyników doświadczalnych. Zaprezentowano rezultaty badań dotyczących w szczególności:

- ✓ doboru składu chemicznego rodziny roztworów stałych typu *M-BLPO* o $m = 1.5, 2.5, 3.5, 4.5$;
- ✓ doboru składu chemicznego rodziny roztworów stałych typu *BLPO* o $m = 1, 2, 3, 4, 5$ użytych do syntezy odpowiednich *M-BLPO*;
- ✓ określenia ogólnych warunków syntezy oraz zagęszczania *M-BLPO*;
- ✓ struktury krystalicznej otrzymanych próbek ceramicznych;
- ✓ właściwości dielektrycznych (przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych, pętli histerezy);
- ✓ właściwości piezoelektrycznych;
- ✓ przewodnictwa elektrycznego (wyznaczenie energii aktywacji);
- ✓ wpływu metody syntezy na podstawowe parametry ceramicznych *M-BLPO* (porównanie *M-BLPO* otrzymanych z tlenków i z *BLPO*);

- ✓ wpływu metody zagęszczania na podstawowe parametry ceramicznych *M-BLPO* (porównanie *M-BLPO* zagęszczonych metodą swobodnego spiekania i prasowania na gorąco);
- ✓ ustalenia ewentualnych korelacji między właściwościami *BLPO* i *M-BLPO*;
- ✓ określenia potencjalnych możliwości aplikacyjnych ceramiki *M-BLPO*.

3.2 Materiał badań.

3.2.1 Synteza *M-BLPO*.

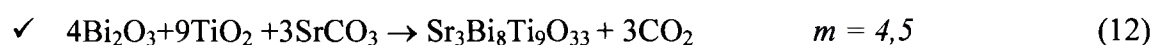
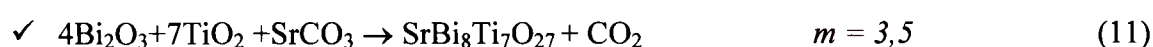
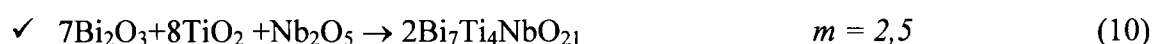
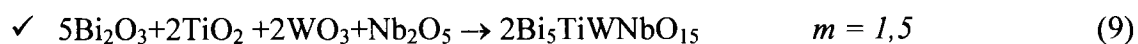
3.2.1.1 Ogólne warunki syntezy

Zaprojektowano technologię otrzymywania czterech roztworów stałych o mieszanej warstwowej perowskitopodobnej strukturze *M-BLPO*. Składy chemiczne dobrano uwzględniając warunek zgodności wartościowości oraz warunki powstawania warstwowych struktur perowskitopodobnych (czynnik tolerancji, promienie jonowe). Dane eksperymentalne odnoszące się do bizmutowych perowskitów wskazują, iż prowadzenie syntezy metodą reakcji w fazie stałej zależy od stopnia dyspersyjności wsadu, temperatury i czasu spiekania oraz zgodności walencyjności. Należy wziąć pod uwagę niską temperaturę topnienia bizmutu jak również skłonności do powstawania pośrednich związków bizmutowych (np. $\text{Bi}_{11}\text{O}_{22}$). Aby zachować stechiometrię podczas syntezy należy zapewnić odpowiednią atmosferę wsadu, ponieważ złożone perowskity zawierające bizmut są podatne na utratę tlenu.

W celu optymalizacji warunków syntetyzowania rodziny mieszanych warstwowych perowskitopodobnych roztworów stałych prowadzono proces syntezy dwiema metodami: syntezy z mieszaniny prostych tlenków oraz syntezy z odpowiednich roztworów stałych *BLPO*. Zagęszczanie i spiekanie proszków ceramicznych uzyskanych w wyniku syntezy odbywało się metodą spiekania swobodnego (FS) lub jednoosiowego prasowania na gorąco (HUP). Metoda syntezy i zagęszczania może mieć wpływ na homogeniczność, porowatość, mikrostrukturę, skład chemiczny, strukturę krystaliczną, a w konsekwencji na właściwości fizyczne otrzymanej ceramiki.

3.2.1.2 Syntetyzowanie *M-BLPO* z prostych tlenków

Mieszane warstwowe perowskitopodobne związki o $m = 1,5, 2,5, 3,5, 4,5$ otrzymano w wyniku syntezy mieszaniny prostych tlenków. Reakcję w fazie stałej prowadzono zachowując stechiometrię reakcji, zgodnie z równaniami:



Substraty w postaci tlenków suszono przez trzy godziny w temperaturze 150°C w celu usunięcia wody oraz składników higroskopijnych. Następnie odpowiednie tlenki zostały odważone według w/w reakcji chemicznych. W celu dokładnego połączenia oraz rozdrobnienia substratów, każdą mieszaninę tlenków poddano procesowi mieszania na sucho. Proces ten prowadzono w porcelanowych moździerzach, ręcznie przez czas 20 godzin każdą mieszaninę. Tak przygotowane mieszaniny proszkowe formowano w dyski o średnicy 10 mm przy użyciu pracy hydraulicznej, działając na matrycę ciśnieniem 7 [kG/cm²]. Następnie układano próbki „w stos”, w tyglu, przesypując podsypką z Al₂O₃. Tygiel szczelnie zamykano i poddawano działaniu temperatury według warunków przedstawionych w tabeli 5. Synteza wszystkich *M-BLPO* prowadzona była przez czas $t = 5$ h przy różnej wartości temperatury. Temperaturę i czas syntezy *M-BLPO* dobrano na podstawie wcześniejszych doświadczeń przy otrzymywaniu *M-BLPO* [76] oraz biorąc pod uwagę uzyskane krzywe derywatograficzne (DTA) i termograwimetryczne (TG) (rozdz. 3.3.3).

Tabela 5

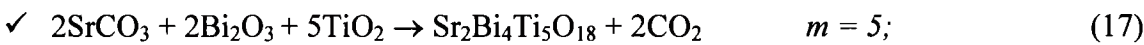
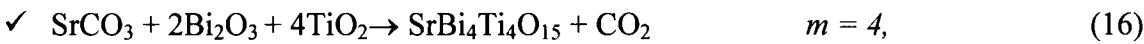
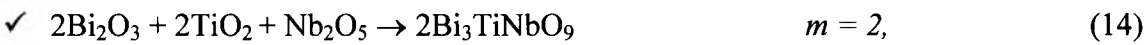
Warunki syntezy *M-BLPO* w wyniku reakcji mieszaniny tlenków.

MATERIAŁ	<i>m</i> =1,5 Bi ₅ TiNbWO ₁₅		<i>m</i> =2,5 Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁		<i>m</i> =3,5 SrBi ₈ Ti ₇ O ₂₇		<i>m</i> =4,5 Sr ₃ Bi ₈ Ti ₉ O ₃₃	
	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]
WARUNKI SYNTEZY	875	5	1075	5	1075	5	1175	5

3.2.1.3 Syntetyzowanie *M-BLPO* z roztworów stałych *BLPO*.

Mieszane warstwowe perowskitopodobne związki o $m = 1,5, 2,5, 3,5, 4,5$ otrzymano podczas reakcji syntezy odpowiednich roztworów stałych *BLPO*. Proces ten przebiegał dwuetapowo.

I Etap – synteza *BLPO* ($m = 1; 2; 3; 4; 5$) z tlenków:



Stechiometryczne mieszaniny tlenków (uprzednio wysuszono i zważone z dokładnością do 0,0001 g.) poddano procesowi mieszania (20 godzin, ręcznie w moździerzach porcelanowych), następnie uformowano wypraski (średnica: 10 mm., ciśnienie 7 [kG/cm²]), które zsyntezowano (tabela 6). Również podczas syntezy *BLPO* warunki dobrano na podstawie analizy krzywych DTA i TG (rozdz. 3.3.3) oraz analizy danych literaturowych.

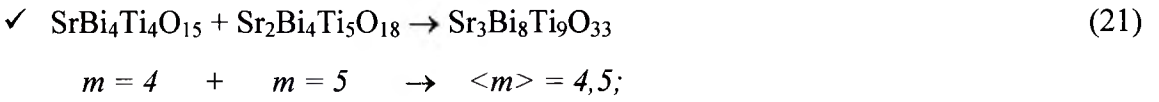
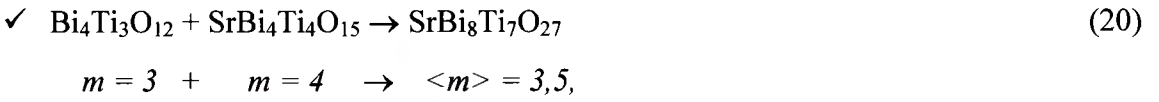
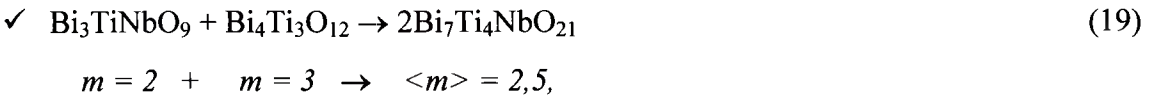
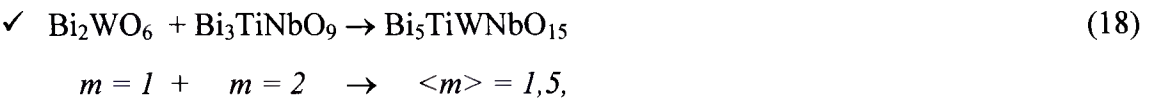
Tabela 6

Warunki syntezy *BLPO* w wyniku reakcji mieszaniny tlenków.

MATERIAŁ	<i>m=1</i> Bi ₂ WO ₆		<i>m=2</i> Bi ₃ TiNbO ₉		<i>m=3</i> Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂		<i>m=4</i> SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅		<i>m=5</i> Sr ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈	
	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]
WARUNKI SYNTEZY	920	5	920	3	1075	5	1125	5	1175	5

Metodami rentgenowskimi potwierdzono skład chemiczny zsyntetyzowanych *BLPO*, wobec czego mogły one zostać użyte jako substraty do uzyskania mieszanych struktur typu Aurivilliusa.

II Etap – synteza *M-BLPO* (<*m*>= 1,5; 2,5; 3,5; 4,5) w wyniku reakcji mieszaniny dwóch sproszkowanych *BLPO* z *m* i (*m*+1):



Wszystkie mieszaniny *BLPO* poddano mieszanemu ręcznemu na sucho przez czas 20 godzin w moździerzach porcelanowych. Rozdrobnione proszki, w celu przygotowania do procesu syntezy, formowano w dyski na prasie hydraulicznej stosując ciśnienie prasowania 7 [kG/cm²]. Ułożone w tyglu pastylki poddano spiekaniu swobodnemu w warunkach technologicznych przedstawionych w tabeli 7. Warunki syntezy (temperaturę i czas)

dobierano w oparciu o badania derywatograficzne (rozdz. 3.3.3) oraz kierując się doświadczeniem zdobytym przy technologii innych *M-BLPO* [77].

Tabela 7
Warunki syntezy *M-BLPO* w wyniku reakcji dwóch *BLPO*.

MATERIAŁ	<i>m</i> =1,5 Bi ₅ TiNbWO ₁₅		<i>m</i> =2,5 Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁		<i>m</i> =3,5 SrBi ₈ Ti ₇ O ₂₇		<i>m</i> =4,5 Sr ₃ Bi ₈ Ti ₉ O ₃₃	
WARUNKI SYNTEZY	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]	T [K]	t [h]
	875	5	1075	5	1125	5	1175	5

Mieszane warstwowe perowskitopodobne struktury *M-BLPO* zsyntetyzowane z tlenków lub z roztworów stałych *BLPO* rozdrabniano poprzez mieszanie w młynku przez okres trzech godzin. Uzyskane proszki ceramiczne czterech różnych *M-BLPO* służyły do wytwarzania próbek ceramicznych w wyniku spiekania i zagęszczania.

3.2.2 Spiekanie i zagęszczanie proszków *M-BLPO*

3.2.2.1 Spiekanie swobodne

Spiekanie jest zjawiskiem, w którym po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury, niższej od temperatury topnienia, zbiór stykających się ze sobą drobnych ziaren wiąże się wzajemnie, kurczy i zagęszcza w wyniku eliminacji pustych przestrzeni między ziarnami (porów). Sypki lub słabo związany proszek przekształca się wskutek tego w lity, mechanicznie wytrzymały polikryształ. Zjawiskom tym towarzyszy, szczególnie w wysokich temperaturach, wzrost rozmiarów ziaren pierwotnych [78]. Spiekanie swobodne, polega na: podwyższaniu w odpowiedni sposób temperatury, stabilizacji przez odpowiedni czas maksymalnej zadanej temperatury i powolnym ochłodzeniu wsadu. Te trzy podstawowe etapy spiekania mają niezwykle istotne znaczenie dla jakości uzyskanej ceramiki, ponieważ decydują o jej wytrzymałości mechanicznej, porowatości, gęstości i parametrach elektrycznych. Spiekanie jest zazwyczaj powtarzane kilkakrotnie (zazwyczaj dwukrotnie) przemienne z rozdrabnianiem ceramicznego wsadu, w celu poprawienia jakości otrzymanej ceramiki [79].



a)



b)

Rys.20. Piec do spiekania ceramiki metodą klasyczną: widok ogólny (a), wnętrze pieca (b).

Spiekanie swobodne wyprasek *M-BLPO* i *BLPO* prowadzono w piecu sylitowym (rys 20.a). Sprasowane wstępnie pastylki wsadu ułożono, podobnie jak podczas syntezy w "stosy" (jedna na drugą), przesypując je proszkiem Al_2O_3 (tzw. podsypką) i umieszczono w komorze pieca (rys. 20.b.).

Swobodne spiekanie ceramicznych proszków *M-BLPO* o $m = 1,5; 2,5; 3,5; 4,5$; odbywało się dwukrotnie zgodnie z warunkami przedstawionymi w tabeli 8 [80]:

Tabela 8

Warunki zagęszczania wyprasek *M-BLPO* metodą swobodnego spiekania [80].

SWOBODNE SPIEKANIE			
MATERIAŁ	SPOSÓB SYNTEZY	TEMPERATURA [K]	CZAS [h]
Bi₅TiNbWO₁₅	<i>Z TLENKÓW</i>	1323	3
	<i>Z BLPO</i>	1323	3
Bi₇Ti₄NbO₂₁	<i>Z TLENKÓW</i>	1473	5
	<i>Z BLPO</i>	1473	5
SrBi₈Ti₇O₂₇	<i>Z TLENKÓW</i>	1523	3
	<i>Z BLPO</i>	1523	3
Sr₃Bi₈Ti₉O₃₃	<i>Z TLENKÓW</i>	1523	3
	<i>Z BLPO</i>	1523	3

3.2.2.2 Jednoosiowe prasowanie na gorąco

Wyższą gęstość ceramiki zapewnia zastosowanie jako metody zagęszczania prasowania na gorąco. Daje ona możliwość spiekania wyprasek w małej przestrzeni grzejszej, w której równocześnie ze wzrostem temperatury wytwarzane jest ciśnienie. Sprzyja to zachowaniu bardziej jednnorodnej atmosfery spieku a więc zachowaniu stechiometrii. Ciśnienie zewnętrzne ułatwia kontakt między ziarnami, a tym samym przyspiesza dyfuzję. Pozwala również na otrzymanie efektu tzw. tekstury, polegającego na częściowym uporządkowaniu orientacji krystalograficznej poszczególnych ziaren ceramiki. Dodatkową zaletą tej metody jest jednokrotne spiekanie dla uzyskania produktu końcowego [78].

W porównaniu z metodą swobodnego spiekania temperatura spiekania obniża się, a czas skraca. Prasowanie na gorąco prowadzono na specjalnym stanowisku laboratoryjnym USSK-1 (rys. 21.). Cały proces przebiega w następujący sposób: Wstępnie sprasowaną pastylkę wsadu umieszcza się we wnętrzu stalowej tulei między naciskającymi sworzniami korundowymi. Wsad obsypuje się podsypką. Stosowanie podsypki ułatwia wyjęcie próbki z matrycy po spieczeniu, a także umożliwia przekazywanie ciśnienia na boczne ścianki próbki. Dźwigniowy układ przekazywania nacisku wytwarza jednakowe ciśnienie przez cały czas spiekania, niezależnie od procesów rozszerzalności cieplnej lub skurczu wsadów w różnych temperaturach. Ciśnienie reguluje się liczbą ciężarków.



a)



b)

Rys. 21. Stanowisko do otrzymywania ceramiki metodą prasowania na gorąco:
widok ogólny (a), wnętrze pieca (b).

Komora takiego pieca ma małą średnicę, co pozwala optymalnie wykorzystać moc spirali grzejnej. Pomiar i regulacja temperatury odbywa się za pomocą kilku termopar, z których jedna steruje układem grzania pieca. Próbkę wkłada się i wyjmuje specjalnymi szczypcami "od góry". Parametry prasowania na gorąco poszczególnych roztworów stałych *M-BLPO* przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9

Warunki zagęszczania wyprasek *M-BLPO* metodą prasowania na gorąco.

PRASOWANIE NA GORĄCO				
MATERIAŁ	SPOSÓB SYNTEZY	TEMPERATUR A [K]	CIŚNIENIE [MPa]	CZAS [h]
$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	Z TLENKÓW	1273	10	1
	Z BLPO	1323	10	1
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	Z TLENKÓW	1323	10	1
	Z BLPO	1373	10	1
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	Z TLENKÓW	1373	10	1
	Z BLPO	1423	10	1
$\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$	Z TLENKÓW	1373	10	1
	Z BLPO	1423	10	1

Ceramiczne *M-BLPO* zagęszczane dwiema różnymi metodami wykazywały różną gęstość (tabela 10). Widoczny jest wzrost gęstości próbek ceramicznych *M-BLPO* otrzymywanych metodą prasowania na gorąco jak również tendencja spadkowa gęstości eksperymentalnej wraz ze wzrostem liczby warstw perowskitopodobnych *m*.

Tabela 10

Wpływ metody zagęszczania na gęstość eksperymentalną *M-BLPO*.

MATERIAŁ	METODA ZAGĘSZCZANIA	GĘSTOŚĆ EKSPERYMENTALNA [g/cm ³]			
		<i>m</i> =1,5	<i>m</i> =2,5	<i>m</i> =3,5	<i>m</i> =4,5
		$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	$\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$
SYNTEZA Z MIESZANINY PROSTYCH TLENKÓW	SPIEKANIE SWOBODNE	7,95	7,28	7,03	6,16
	PRASOWANIE NA GORĄCO	8,21	7,32	7,38	6,47
SYNTEZA Z MIESZANINY BLPO	SPIEKANIE SWOBODNE	7,94	7,18	6,95	6,32
	PRASOWANIE NA GORĄCO	7,96	7,32	6,99	6,52

3.3 Metodyka badań

3.3.1 Badanie składu chemicznego

W celu określenia struktury krystalicznej polikrystalicznej ceramiki wykonuje się rentgenowską analizę krystalograficzną. Wynika to z faktu, iż każda faza wchodząca w skład określonej substancji posiada swój charakterystyczny rozkład linii interferencyjnych na rentgenogramie, na podstawie, których może być zidentyfikowana. Struktura powstających w tym procesie obrazów interferencyjnych (rentgenogramów) wynika ze struktury kryształu. Analizę tę można przeprowadzić dwoma sposobami. Jeżeli skład fazowy substancji jest nieznany, wówczas ocenia się rozmieszczenie i intensywność linii na rentgenogramach badanej substancji, a następnie identyfikuje się linie przez porównanie odległości i intensywności doświadczalnych ze wzorcami. W przypadku, gdy można przewidzieć skład fazowy substancji, wówczas porównuje się intensywność i odległości między płaszczyznowe doświadczalne ze wzorcowymi dla przewidywanych składników fazowych. Czułość tej metody określa się minimalną ilością fazy w mieszaninie, dającej dostateczną ilość linii dyfrakcyjnych do jej zidentyfikowania. Typ i stałe sieci wyznacza się z położenia linii dyfrakcyjnych, natomiast rozmieszczenie atomów wewnątrz sieci w oparciu o pomiar względnych natężeń poszczególnych linii. Określenie nieznanej struktury kryształu badanej substancji polega na ustaleniu typu sieci krystalicznej. Następnie oblicza się liczbę atomów przypadających na komórkę elementarną w oparciu o jej wymiary, skład chemiczny i zmierzoną gęstość [81].

Badania rentgenowskie wykonano na wszystkich zsyntetyzowanych roztworach stałych (na otrzymanych *M-BLPO* oraz *BLPO*) używając dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert – Philips PW 3040/60 (rys. 22).

Zastosowano następujące warunki pomiarowe:

- ✓ lampę o anodzie miedzianej ($\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$) oraz monochromator grafitowy.
- ✓ napięcie 40kV,
- ✓ natężenie 35 mA,
- ✓ czas zliczania impulsów 2 sekundy,
- ✓ szybkość przesuwu licznika 0,020

Oprogramowanie pozwoliło na pełną analizę dyfraktogramów, przeprowadzenie jakościowej analizy fazowej (na podstawie kartoteki ICDD z 2002r.).



Rys. 22 Dyfraktometr X'Pert – Philips PW 3040/60.

Za pomocą oprogramowania *UnitCell* wyznaczono stałe sieciowe, oraz ustalono gęstość teoretyczną ceramiki o mieszanej warstwowej perowskitopodobnej strukturze korzystając z zależności:

$$\rho_{RTG} = \frac{\sum M_n \cdot Z}{V} m_p \quad (22)$$

gdzie:

M_n – masa atomowa n -tego pierwiastka;

Z - parametr krystalograficzny;

V – objętość komórki elementarnej.

3.3.2 Badanie mikrostruktury

Materiały ceramiczne są zbiorem ściśle ze sobą połączonych ziaren krystalicznych, niemających idealnie regularnego pokroju zewnętrznego i różniących się wzajemną orientacją. Swoista budowa ceramiki (współistnienie fazy krystalicznej, gazowej i amorficznej) sprawia, że o jej właściwościach nie decyduje jedynie budowa ziaren krystalicznych i ich podstruktura defektów. Najważniejsze różnice stanowi obecność silnie rozwiniętych granic międzyziarnowych jak również swobodnych powierzchni ziaren, które to stanowią przerwanie periodycznej struktury kryształów. Wpływa to na rozmaite własności fizyczne materiałów (mechaniczne, elektryczne,

optyczne). Dokładny opis mikrostruktury jest niezwykle ważny gdyż może umożliwić identyfikację grupy materiałów. Badania mikrostrukturalne odgrywają również dużą rolę w procesie technologicznym, ponieważ pozwalają ocenić stan zagęszczenia oraz poprawność wykonania obróbki cieplnej [82].

Obserwacje mikrostruktury otrzymanych warstwowych perowskitopodobnych mieszanych struktur dokonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-4700 z emisją polową, z zimną katodą oraz z systemem EDS Noran Vantage (rys. 23).

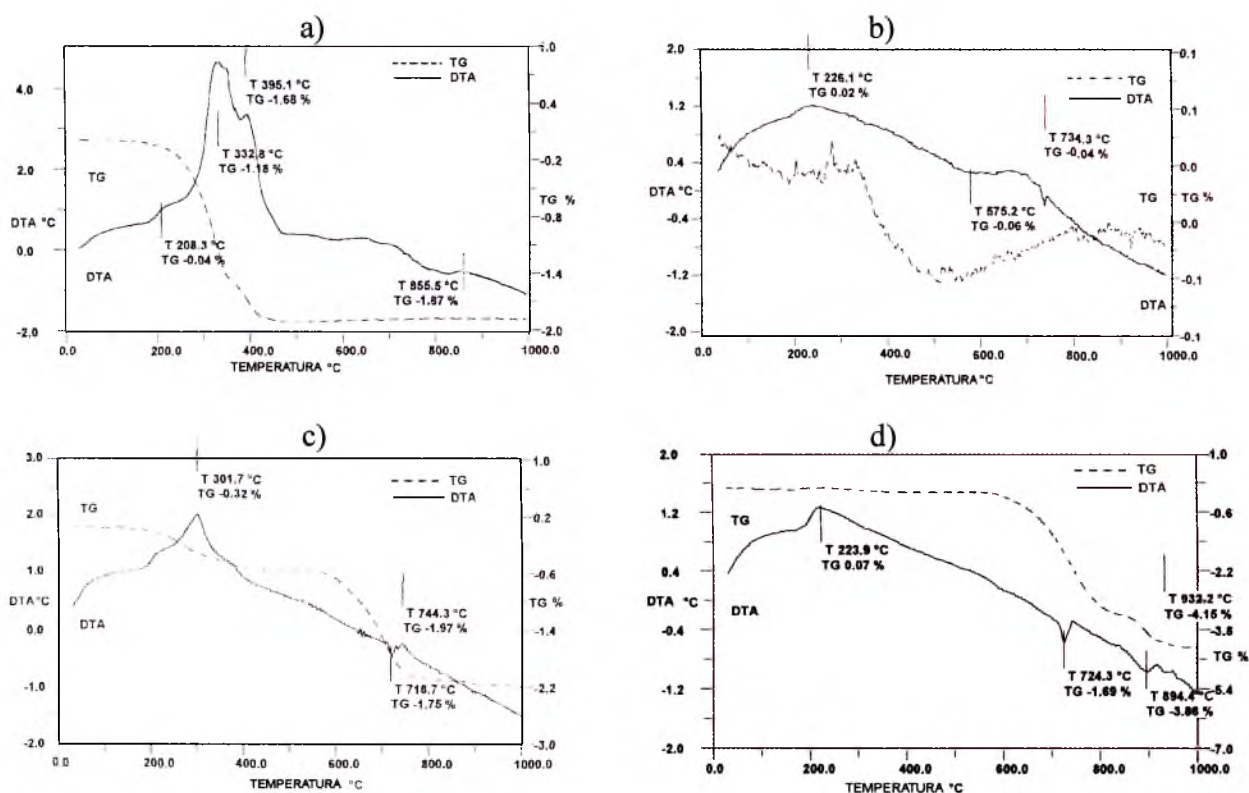


Rys. 23. Elektronowy mikroskop skaningowy Hitachi S-4700 z systemem EDS Noran Vantage

Łatwość uzyskiwania dużych powiększeń (do 500 000 x) oraz wysoka rozdzielczość przy niskich napięciach umożliwiły uzyskanie wyraźnych obrazów mikroskopowych z przełamów wytworzonych próbek ceramicznych. Zintegrowany z SEM system EDS pozwolił przeprowadzić analizę składu chemicznego w niewielkim obszarze próbki. Polega to na naświetlaniu powierzchni próbki, pierwotną wiązką elektronową, na skutek, czego następuje emisja promieniowania rentgenowskiego z badanej ceramiki. Widmo tego promieniowania składa się z ciągłego tła i nałożonych na to tło pików o określonej energii oraz natężeniu, zwanych pikami charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Odpowiadają one wyemitowanym z próbki liniom widmowym o dużym, w stosunku do tła, natężeniu. Wartości energii odpowiadające liniom charakterystycznym badanego widma pozwalają identyfikować rodzaj pierwiastków, z których składa się próbka. Taka identyfikacja pozwoliła jednoznacznie określić skład pierwiastkowy badanych *M-BLPO*.

3.3.3 Analiza termiczna

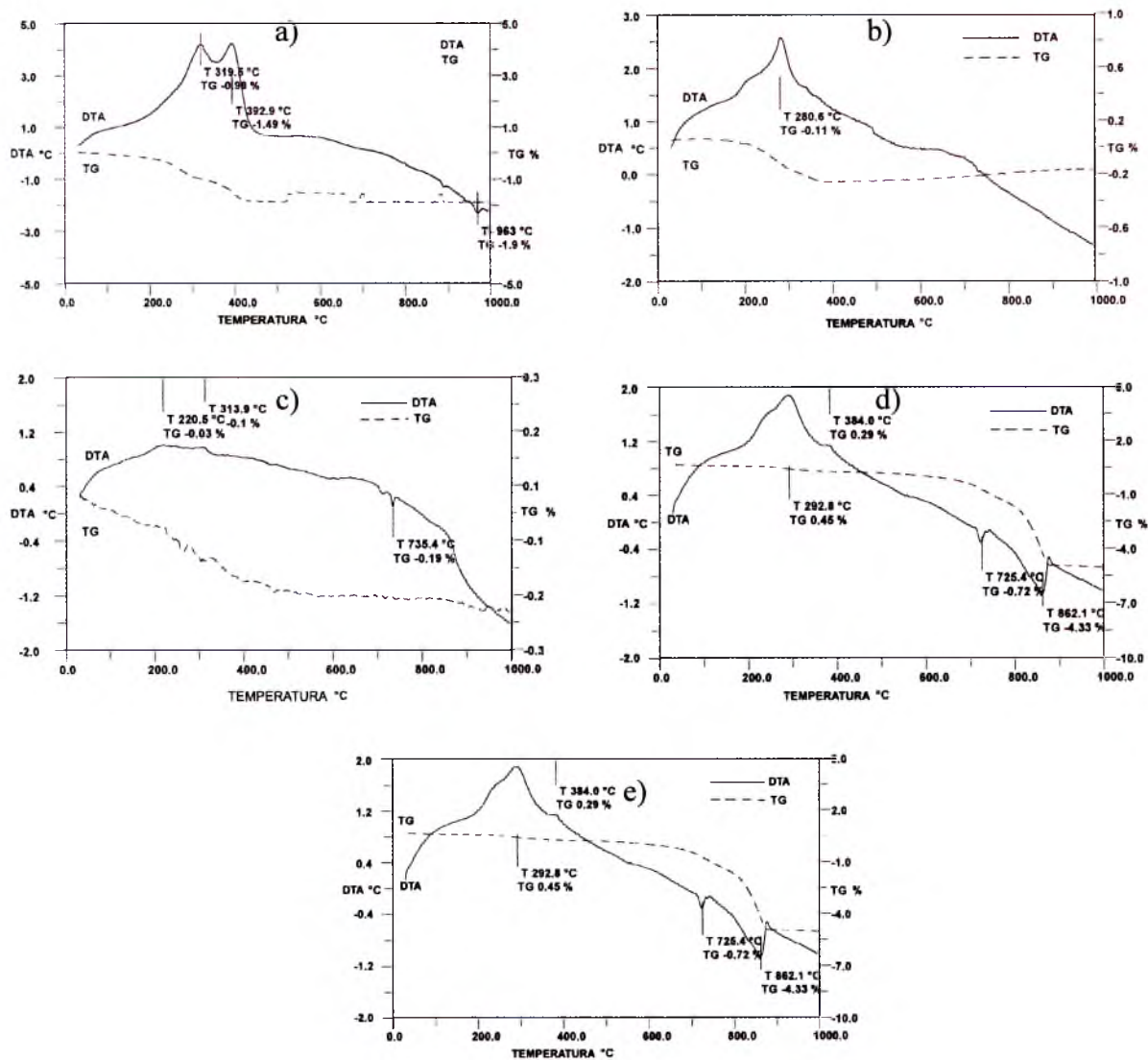
W celu dobrania optymalnych warunków otrzymywania ceramiki przeprowadzono analizę termograwimetryczną (*TG*) i różnicową analizę termiczną (*DTA*). *DTA* – służy do badania i wykrywania reakcji chemicznych przebiegających w fazie ciekłej i stałej, do badania przemian fazowych, reakcji rozkładu termicznego substancji organicznych i nieorganicznych, do wyznaczania danych kalorymetrycznych i kinetycznych reakcji. Metoda termicznej analizy różnicowej pozwala na stwierdzenie, czy zachodzi jakaś reakcja, oraz czy towarzyszy temu efekt cieplny dodatni lub ujemny. Stosując złożone układy pomiarowe można wyznaczyć ilość wydzielonego lub pochłoniętego ciepła [83].



Rys. 24. Analiza termiczna mieszaniny tlenków użytych do syntezy *M-BLPO*: $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ (a), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (b), $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (c), $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ (d).

TG – dostarcza informacji o stabilności termicznej ceramiki wyjściowej, produktach jej rozkładu oraz czasu przebiegających w niej procesów. Termogravimetria ułatwia porównywanie stabilności termicznej próbki. Krzywa *TG* obejmuje szeroki zakres temperatur, ma złożony przebieg w obszarze przemiany, może

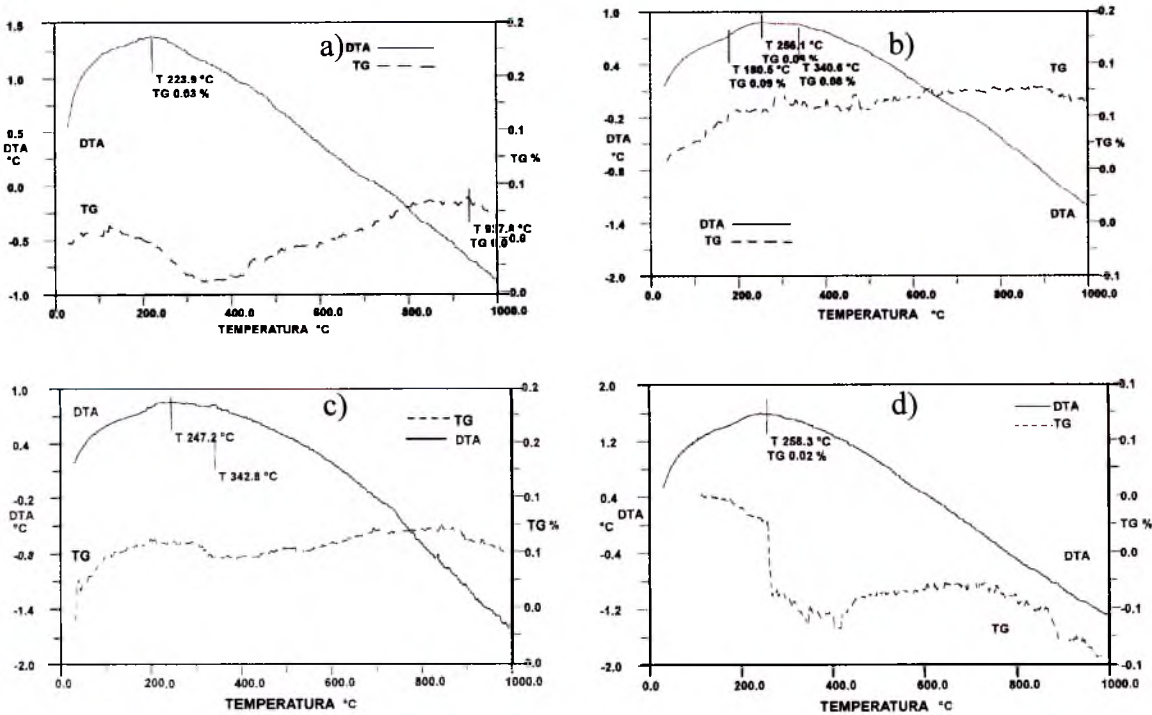
zawierać nieregularności odpowiadające wtórnym reakcjom [83]. Rezultatem pomiarów termogravimetrycznych było wyznaczenie wstępnej temperatury syntezy oraz maksymalnej temperatury, w której zachodzą wszystkie reakcje. Różnicową analizę termiczną oraz analizę termogravimetryczną mieszaniny tlenków, tworzących *M-BLPO* przeprowadzono, na derywatografie sterowanym komputerowo (*Computing Thermal Analysis Derivatograph-C* firmy MOM).



Rys. 25. Analiza termiczna mieszaniny tlenków użytych do syntezy *BLPO*: Bi_2WO_6 (a), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (b), $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (c), $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (d).

Dotyczyła ona syntezy mieszaniny proszków użytych do otrzymania *M-BLPO* i *BLPO* – Bi_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , SrCO_3 (rys.24,25.) oraz mieszaniny proszków

BLPO użytych do syntezy *M-BLPO* – Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (rys.26.). Za temperaturę syntezy *M-BLPO* i *BLPO* wybrano tę, powyżej której nie występują piki endo- i egzotermiczne na krzywej DTA oraz poniżej której zachodzi topnienie mieszaniny. Zmiany masy na krzywych TG związane są z uwolnieniem dwutlenku węgla z mieszaniny proszków wyjściowych oraz z wyparowaniem wody i składników higroskopijnych.



Rys. 26. Analiza termiczna mieszaniny odpowiednich *BLPO* użytych do syntezy *M-BLPO*: $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ (a), $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (b), $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (c), $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ (d).

3.3.4 Wyznaczanie gęstości względnej

Wyznaczono gęstość względną otrzymanych próbek ceramicznych *M-BLPO* i *BLPO*. W tym celu obliczono gęstość eksperymentalną ze wzoru:

$$\rho_{EKS} = \frac{m}{V} \quad (23)$$

gdzie: m – masa próbki,

V – objętość próbki.

Korzystając ze wzoru (22) na gęstość rentgenowską (ρ_{RTG}) oraz ze wzoru na gęstość eksperymentalną (23) określono wartość gęstości względnej z zależności:

$$\rho_{WZG} = \frac{\rho_{EKS}}{\rho_{RTG}} \cdot 100\% \tag{24}$$

Otrzymane próbki ceramiczne wykazywały niską gęstość względną wynoszącą od 88 % do 95 %, co może być związane z mikrostrukturą oraz kształtem ziaren w strukturach warstwowych.

Tabela 11

Gęstość względną *M-BLPO* z podziałem według metody zagęszczania.

<i>m</i>	MATERIAŁ	SPÓSÓB SYNTEZY	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]	
			SWOBODNE SPIEKANIE	JEDNOOSIOWE PRASOWANIE NA GORĄCO
1,5	Bi ₅ TiNbWO ₁₅	<i>Z tlenków</i>	90,56	93,47
		<i>Z BLPO</i>	90,40	90,55
2,5	Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁	<i>Z tlenków</i>	89,23	89,82
		<i>Z BLPO</i>	88,12	89,77
3,5	SrBi ₈ Ti ₇ O ₂₇	<i>Z tlenków</i>	90,83	95,30
		<i>Z BLPO</i>	89,81	90,33
4,5	Sr ₃ Bi ₈ Ti ₉ O ₃₃	<i>Z tlenków</i>	6,16 g/cm ³	6,47 g/cm ³
		<i>Z BLPO</i>	6,32 g/cm ³	6,52 g/cm ³

} Gęstość
eksperymentalna

Zauważono, że *M-BLPO* zagęszczane metodą swobodnego spiekania wykazywały niższą gęstość względną w stosunku do *M-BLPO* zagęszczanych metodą jednoosiowego prasowania na gorąco. Wynika to z tego, że równoczesne przyłożenie ciśnienia i temperatury, co ma miejsce podczas zagęszczania metodą prasowania na gorąco, ogranicza wzrost ziaren i sprzyja ich gęstszemu upakowaniu. Wpływa to, więc na gęstość eksperymentalną otrzymanych próbek ceramicznych, a co się z tym wiąże również na ich gęstość względną. Swobodne spiekanie pozwala na niekontrolowany rozrost ziaren, co prowadzi do ich chaotycznego wzrostu i rozmieszczenia. Dlatego zarówno w *M-BLPO* jak i w *BLPO* gęstość względną próbek zagęszczanych tą metodą jest niska. Najwyższą gęstością względną charakteryzowały się próbki ceramiczne *M-BLPO* o *m*=1,5 i *m*=3,5 oraz *BLPO* o *m*=4, *m*=3 i *m*=2 (powyżej 90%). Dla wszystkich *M-BLPO* niższą gęstość względną wykazywała ceramika otrzymana w wyniku syntezy z *BLPO*.

Tabela 12

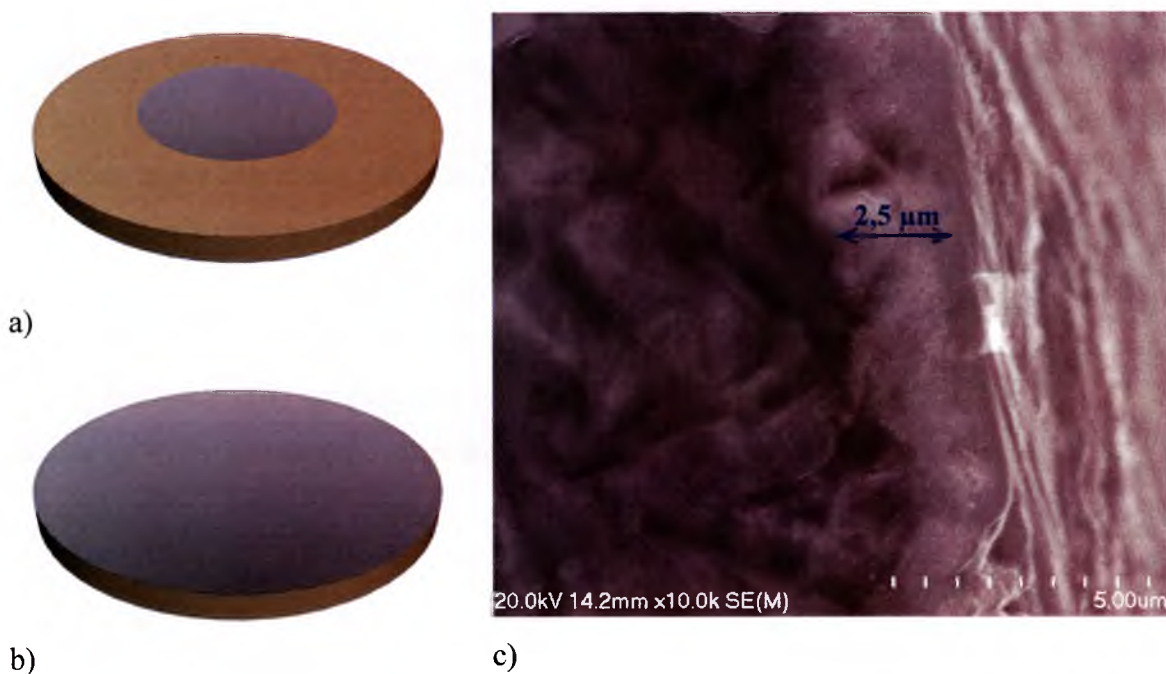
Gęstość względna *BLPO* otrzymanych metodą swobodnego spiekania.

<i>m</i>	MATERIAŁ	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]
1	Bi ₂ WO ₆	74,18
2	Bi ₃ TiNbO ₉	90,78
3	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	91,06
4	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	94,38
5	Sr ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈	88,04

3.3.5 Badanie właściwości dielektrycznych

3.3.5.1 Przygotowanie próbek do badań

W celu przeprowadzenia badań dielektrycznych, próbki ceramiczne poddano procesom obróbki końcowej (szlifowanie, polerowanie). Na ścienione do grubości 0,8 - 1,0 milimetra dyski nałożono elektrody platynowe metodą rozpylania katodowego (rys.27.a,b). Metoda rozpylania katodowego pozwoliła otrzymać ciekłą warstwę (głębokość wnikania platyny uzależniona była od stopnia porowatości ceramiki około 2-3 μm) przewodzącej elektrody, której głębokość wnikania określono na podstawie badań mikrostrukturalnych (rys.27.c.). Właściwości dielektryczne materiału charakteryzuje przenikalność elektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych jak również pętla histerezy ferroelektrycznej.



Rys.27. Kształt (a,b;) oraz głębokość wnikania (c) elektrody nałożonej na próbki ceramiczne *BLPO* i *M-BLPO* metodą rozpylania katodowego.

3.3.5.2 Badanie przenikalności elektrycznej ϵ oraz kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$

Jednymi z podstawowych wielkości charakteryzujących dielektryk jest przenikalność elektryczna ϵ oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$. Z samych zmian temperaturowych ϵ i $\tan \delta$ niełatwo jednak określić mechanizm zjawisk ferroelektrycznych, gdyż podczas przemiany fazowej w punkcie Curie następuje równocześnie zmiana struktury krystalicznej materiału, co wpływa na wszystkie mechanizmy dielektryczne. Tangens kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$ określa część energii elektrycznej zamienioną w dielektryku na energię cieplną. W ferroelektrykach oprócz strat wynikających z przewodnictwa omowego oraz strat wynikających z polaryzacji relaksacyjnej występują również straty związane ze zmianami polaryzacji spontanicznej (tzw. straty na histerezę). Poniżej temperatury Curie występuje w ferroelektrykach maksimum $\tan \delta$ [84].

Badania zależności przenikalności elektrycznej ϵ oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$ w funkcji temperatury przeprowadzono za pomocą miernika impedancji QuadTech 1920 przy pięciu częstotliwościach: $f = 4 \text{ kHz}$, 8 kHz , 10 kHz , 20 kHz , 1 MHz .

Układ do badań zależności $\epsilon(T)$ i $\tan \delta(T)$ składa się z (rys. 28.):

- ✓ miernik impedancji Quadtach 1920
- ✓ piecyk z regulatorem temperatury,
- ✓ komputer – rejestrowanie wyników z aparatury.

Badane próbki umieszczano w piecyku z regulatorem temperatury. Wyniki pomiarów były rejestrowane przez stanowisko komputerowe.



Rys. 28. Układ do badania temperaturowych zmian przenikalności elektrycznej ϵ oraz tangensa kąta strat dielektrycznych $\tan \delta$.

Przenikalność elektryczną obliczono ze wzoru:

$$\varepsilon = C/C_0 \quad (25)$$

gdzie:

C_0 – pojemność kondensatora z dielektrykiem

C – pojemność kondensatora z próżnią między okładkami

$$C_0 = (S/d) \times \varepsilon_0 \quad (26)$$

gdzie:

ε_0 – przenikalność elektryczna w próżni

S – powierzchnia okładki kondensatora

d – odległość między okładkami kondensatora.

Na podstawie tych równań obliczono wartość przenikalności elektrycznej ε dla próbek ceramicznych *M-BLPO*, na podstawie, których wykreślono zależności tej wielkości w funkcji temperatury.

W kondensatorze rzeczywistym podczas jego rozładowywania występują straty energii. W idealnym kondensatorze (bez strat) natężenie prądu wyprzedza w fazie doprowadzone do niego napięcie o kąt 90° . W rzeczywistym kondensatorze jest to kąt mniejszy od 90° . Różnicę między tymi kątami nazywamy kątem stratności. Dla równoległego połączenia kondensatora tangens kąta strat wyraża się: $\tan \delta = 1/R\omega C$, a dla połączenia szeregowego – $\tan \delta = r\omega C$, gdzie: R , r - oporność kondensatora w układzie równoległym i szeregowym, ω – częstość.

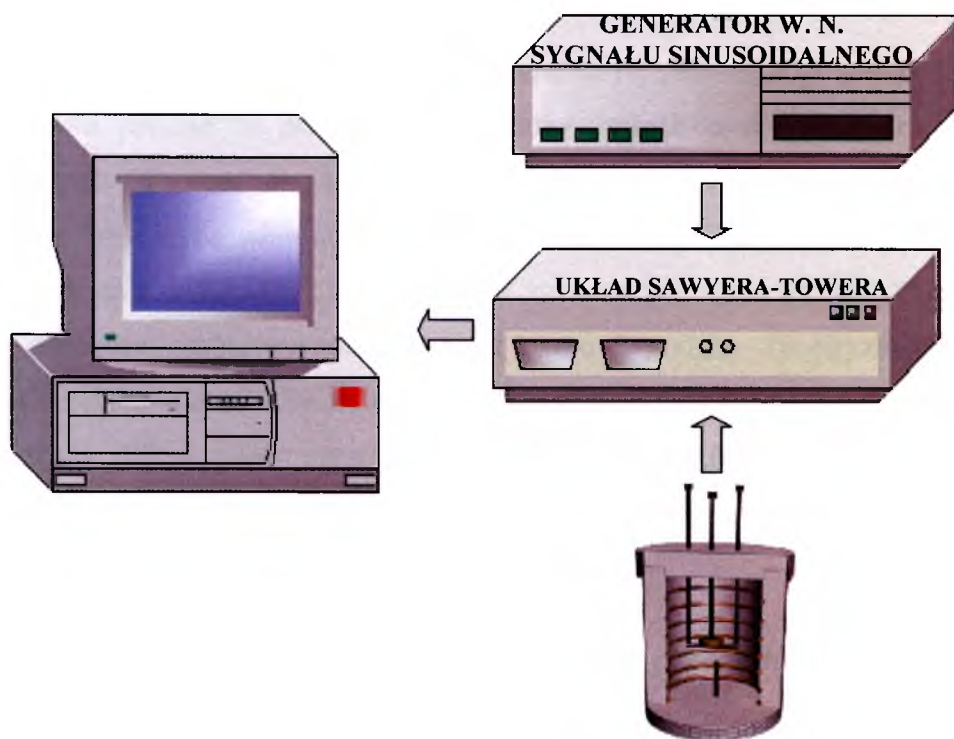
Błąd pomiarowy wyznaczenia przenikalności elektrycznej wynosi 1,5 %, tangensa kąta strat elektrycznych 5 %, a temperatury 1 %.

3.3.5.3 Badanie pętli histerezy

Pętla histerezy jest najważniejszą charakterystyką krysztalów ferroelektrycznych. Wskazuje na istnienie polaryzacji spontanicznej oraz na możliwość jej odwrócenia w zewnętrznym polu elektrycznym.

Badanie pętli histerezy przeprowadzono za pomocą układu Sawyera - Towera współpracującego z kartą oscyloskopową podłączoną do komputera oraz piecykiem. Z układu generatora sygnału sinusoidalnego oraz generatora wysokiego napięcia

przemiennego podawano napięcie (maksymalnie rzędu 7 kV) na próbkę umieszczoną w piecyku i zanurzoną w oleju. Następnie za pomocą regulatora temperatury zwiększano temperaturę próbki w piecyku. Podczas podgrzewania próbki na ekranie oscyloskopu obserwowano kształt pętli histerezy, który ulegał zmianie ze wzrostem temperatury. Zaistniałe zmiany zarejestrowano komputerowo przy pomocy programu *VirtualBench* (rys.29).



Rys. 29. Układ do badania pętli histerezy ferroelektrycznej.

3.3.5.4 Badanie właściwości piezoelektrycznych

Proces polaryzowania, jako podstawowy etap procesu technologicznego elektroceramiki, w dużym stopniu określa jej właściwości i możliwości aplikacyjne [66]. W ceramice niespolaryzowanej osie polarne wszystkich domen są nieuporządkowane. Po przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego polarne osie domen orientują się wzdłuż możliwych kierunków wektora polaryzacji spontanicznej, które są najbardziej zbliżone do kierunku działania zewnętrznego pola. Polaryzowanie jest procesem związanym z wytworzeniem w ceramice stanu polarnego pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego, składającym się w trzech etapów:

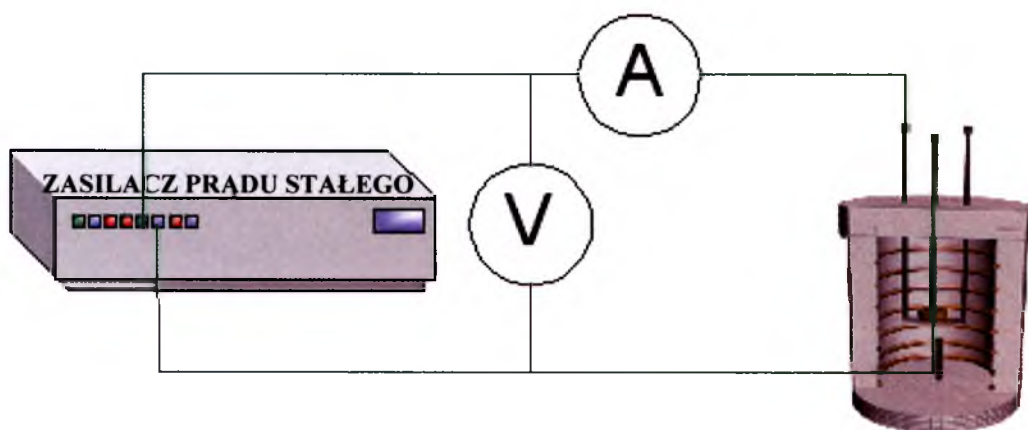
- ✓ przygotowawczego – wytworzenie destabilizacji struktury domenowej;
- ✓ spolaryzowania;
- ✓ stabilizacji spolaryzowania.

Do czynników utrudniających wytworzenia stanu spolaryzowania, a co za tym idzie orientacje domen, można zaliczyć m.in. pole koercji, wewnętrzne pole przesunięcia, przewodnictwo elektryczne, ferroelektryczną twardość ceramiki oraz wewnętrzne mechaniczne naprężenia [85,86].

Polaryzowanie ceramiki o mieszanej warstwowej perowskitopodobnej strukturze jest możliwe jedynie w przypadku roztworów stałych o niskim przewodnictwie elektrycznym. W celu spolaryzowania *M-BLPO* próbkę ceramiczną zanurzoną w silikonowym oleju grzano do temperatury z zakresu 473 K – 493 K i przykładano z generatora stałe napięcie rzędu 6 kV/mm. Czas polaryzowania wynosił 15-30 minut, a czas stabilizacji spolaryzowania wynosił około 2 godzin. Spolaryzowane próbki poddawano badaniu częstotliwościowej zależności impedancji Z oraz kąta przesunięcia φ (*QuadTech 1920* – zakres częstotliwości: $f = 10 - 1\,000\,000$ Hz). W celu ustalenia możliwości aplikacyjnych badania te powtarzano w podwyższonej temperaturze, aż do całkowitego zaniknięcia właściwości piezoelektrycznych.

3.3.5.5 Badanie przewodnictwa elektrycznego

W zależności od rodzaju nośników prądu w danym materiale dielektrycznym może wystąpić przewodnictwo elektronowe, jonowe bądź przewodnictwo mieszane, w którym biorą udział nośniki różnych rodzajów i różnych znaków.



Rys. 30. Układ do badania przewodnictwa elektrycznego.

Ustalony proces przewodnictwa elektrycznego charakteryzuje się ciągłą wymianą ładunku między próbką i elektrodami oraz elektryczną symetrią w objętości próbki. W typowych dielektrykach przewodnictwo elektronowe albo nie występuje w ogóle ze względu na szerokość pasma wzbronionego, albo występuje dopiero w wysokich temperaturach [79]. Badanie przewodnictwa elektrycznego ceramicznych próbek *M-BLPO* prowadzono w zakresie temperatur: 300 – 1175 K. Do próbki umieszczonej w piecu przykładano napięcie stałe 5 V ze stabilizowanego zasilacza impulsowego (rys. 30.). Pomiar polegał na odczytywaniu wartości prądu płynącego przez próbkę, dla zadanych przedziałów temperaturowych, przy stałej kontroli przykładanego napięcia. Błąd pomiarowy wyznaczenia przewodnictwa elektrycznego wynosi 2 %.

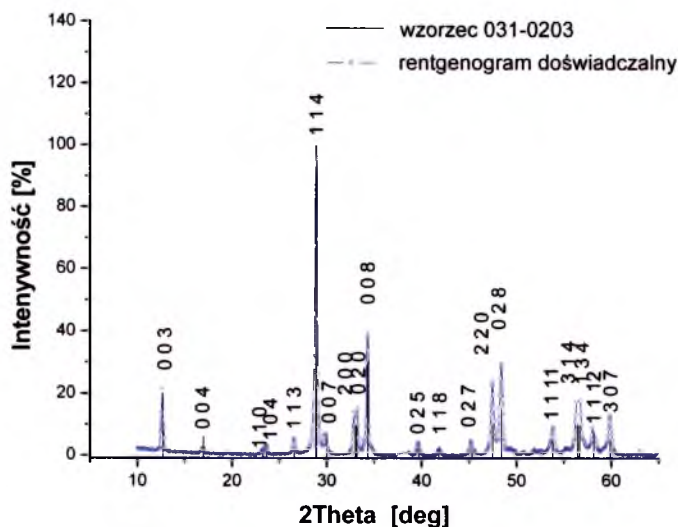
3.4.1. Właściwości ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ ($m=1,5$)

3.4.1.1. BTNW syntezowane z prostych tlenków

Struktura krystaliczna

W celu określenia struktury krystalicznej ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ (BTNW) zsyntezowanej z mieszaniny prostych tlenków wykonano analizę rentgenowską.

Na rysunku 31 przedstawiono rentgenogram ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ o $m=1,5$. Wykazuje on obecność linii dyfrakcyjnych przy kątach ugięcia 2Θ zbliżonych do wzorca ICDD o numerze 031-0203.



Rys. 31. Rentgenogram dla ceramiki BTNW o $m = 1,5$ syntezowanej z mieszaniny prostych tlenków.

Strukturę $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ zidentyfikowano jako należącą do układu rombowego o wymiarach komórki elementarnej: $a_0=0,5412$ nm; $b_0=0,5407$ nm; $c_0=2,0897$ nm. Wartości a_0 , b_0 i c_0 uściślano metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu *UnitCell*, wykorzystując pełne widmo eksperymentalnych maksimów dyfrakcyjnych. Uzyskane obliczenia zestawiono ze wzorcowymi (tabela 13). Dane dotyczące parametrów sieciowych wyliczone z rentgenogramu są zbliżone do danych wzorcowych.

Tabela 13

Porównanie parametrów komórki elementarnej wzorcowych z doświadczalnymi.

STAŁE SIECIOWE	DANE WZORCOWE	DANE EKSPERYMENTALNE	GĘSTOŚĆ RENTGENOWSKA	OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ
	[nm]	[nm]	[g/cm ³]	[nm ³]
a_0	0,5415	0,5412	8,78	0,6116
b_0	0,5410	0,5407		
c_0	2,0890	2,0897		

Mikrostruktura

Badania mikrostrukturalne prowadzono na przełamach próbek ceramicznych Bi₅TiNbWO₁₅. Zakres badań mikroskopu elektronowego obejmował: odwzorowywanie mikrostruktury ceramiki oraz analizę składu chemicznego w mikroobszarach próbek zagęszczanych metodą swobodnego spiekania oraz prasowania na gorąco. Rezultaty analizy mikroskopowej przedstawiono na rysunku 32 (a, b, c, d, e, f.) dla powiększeń mikroskopowych rzędu: x 2 000; x 5 000 oraz x 10 000. We wszystkich przypadkach obserwujemy typową dla struktur warstwowych budowę blaszkową. Wykształcone blaszki są nieregularnie zorientowane względem siebie i mają wygląd narastających płytek. W mikrostrukturze ceramiki BTNW otrzymanej metodą swobodnego spiekania wyróżnić można przede wszystkim ziarna o długości $l \approx 5 \mu\text{m}$. Charakteryzuje się ona również wyższą porowatością w porównaniu do BTNW zagęszczanej metodą pasowania na gorąco. (rys. 32.b,e.). Ceramika prasowana na gorąco wykazuje większą spójność ziaren, oraz związaną z tym wyższą gęstość względną (tabela 14).

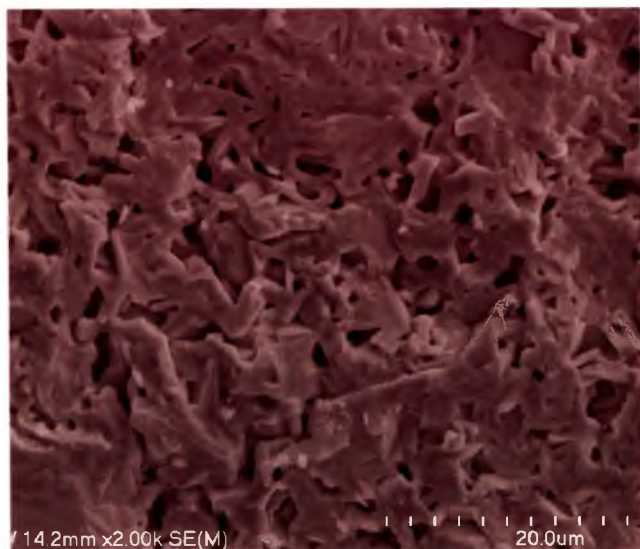
Tabela 14

Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki BTNW.

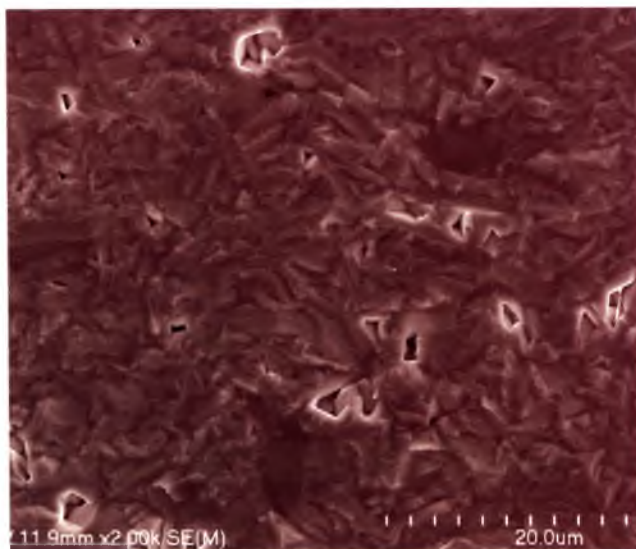
Bi ₅ TiNbWO ₁₅	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKSPERYMENTALNA [g/cm ³]	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]
SWOBODNE SPIEKANIE	5-8	7,95	90,56
PRASOWANIE NA GORĄCO	3-5	8,21	93,47

Skład chemiczny

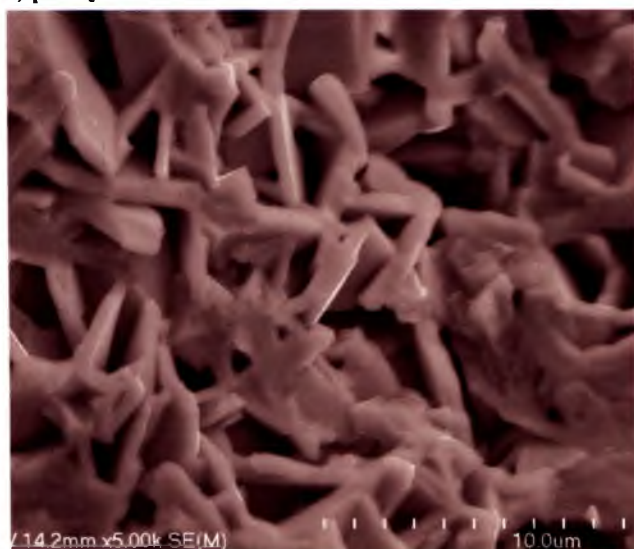
Stosując przystawkę analityczną EDS wyznaczono skład chemiczny próbek ceramicznych $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$. Analizowano mikroobszar o wymiarach $20 \times 20 \mu\text{m}$. Uzyskano widma charakterystyczne dla pierwiastków wchodzących w skład BTNW (Bi, Nb, Ti, W), które przedstawiono na rysunku 33.a. i 33.b. Zawartość procentową tlenków tworzących ceramikę $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ zagęszczaną dwiema metodami, zestawiono z wartościami teoretycznymi, wynikającymi ze stechiometrii roztworu stałego. Wyniki przedstawiono w tabeli 15. Analiza EDS potwierdziła wysoką czystość i skład jakościowy ceramiki BTNW zgęszczanej metodą swobodnego spiekania i prasowania na gorąco.



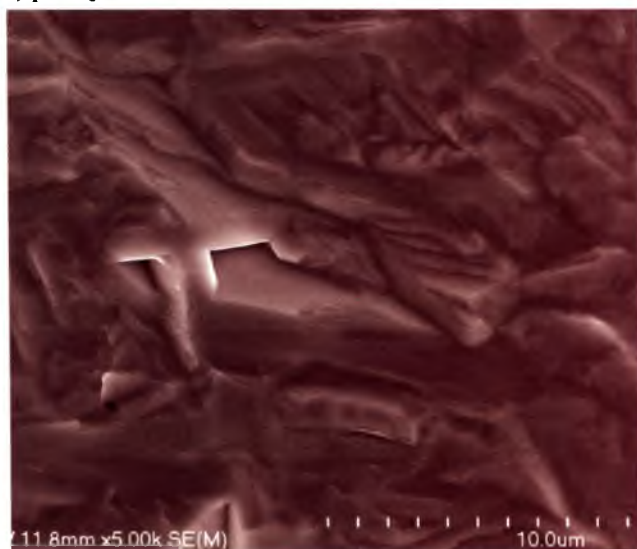
a) powiększenie x 2 000



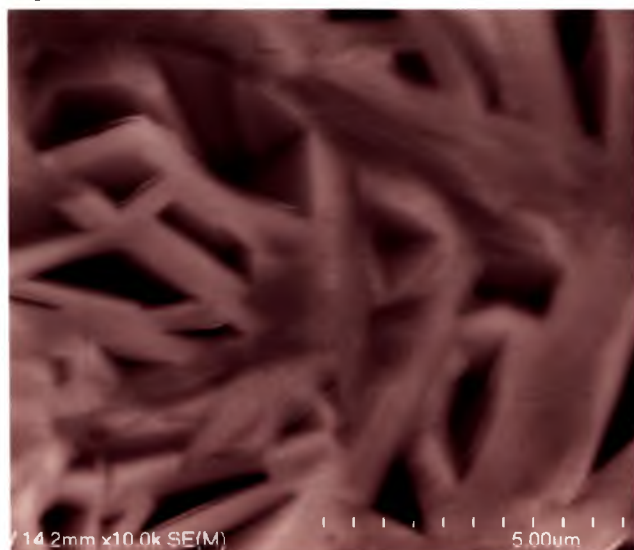
d) powiększenie x 2 000



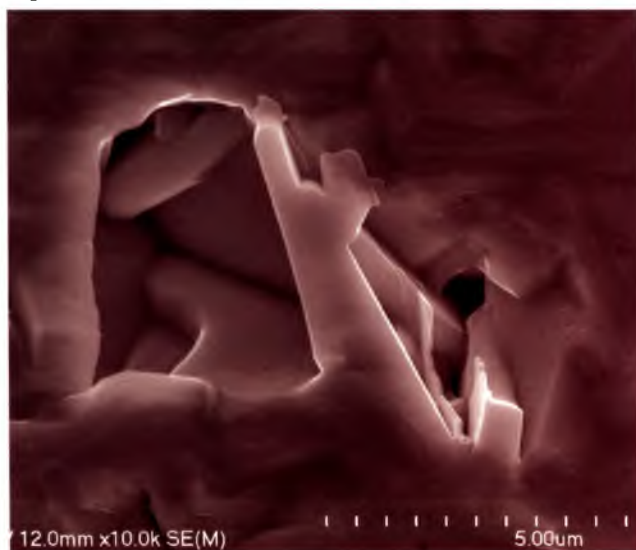
b) powiększenie x 5 000



e) powiększenie x 5 000

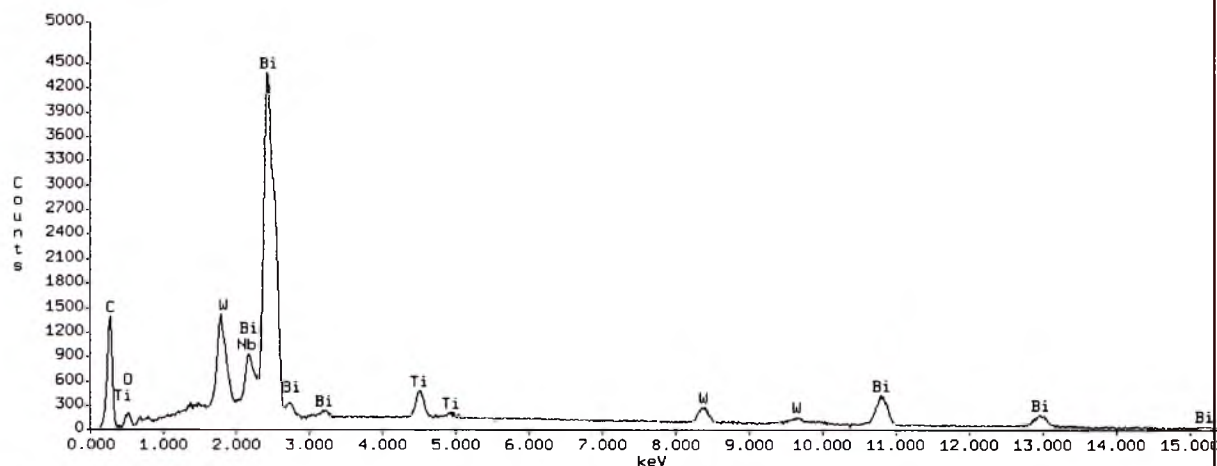


c) powiększenie x 10 000

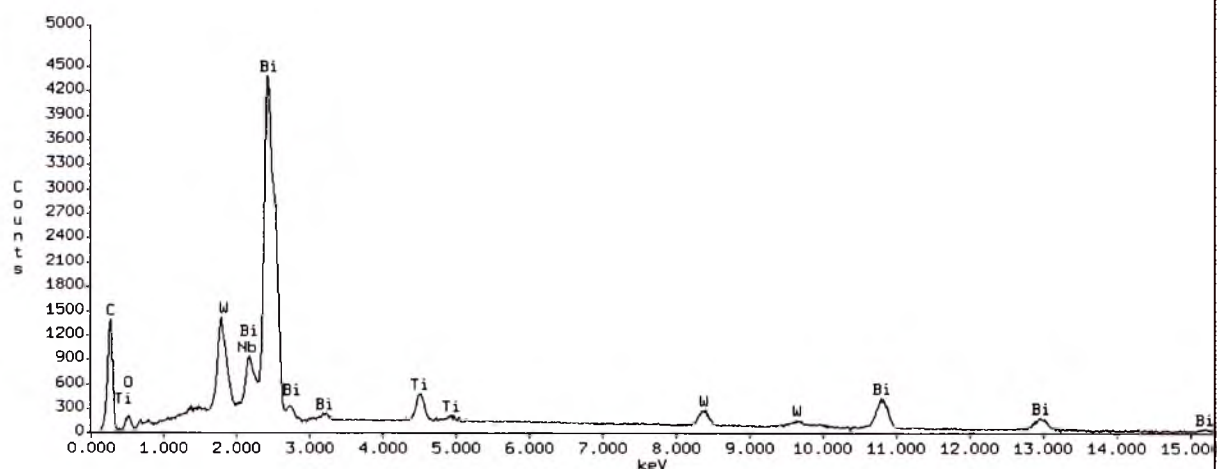


f) powiększenie x 10 000

Rys.32. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymanej z tlenków metodą: swobodnego spiekania (a, b, c); prasowania na gorąco (d, e, f).



a)



b)

Rys.33. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ wytworzoną z tlenków i zagęszczaną metodą: swobodnego spiekania (a), prasowania na gorąco(b).

Tabela 15

Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymanej z tlenków.

TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE
Bi_2O_3	71,87 % \pm 2,31 %	71,39 % \pm 2,29 %	72,02 %
TiO_2	5,04 % \pm 0,07 %	5,07 % \pm 0,08 %	4,97 %
Nb_2O_5	8,42 % \pm 0,20 %	8,51 % \pm 0,24 %	8,27 %
WO_3	14,67 % \pm 0,36 %	15,03 % \pm 0,42 %	14,74 %

Właściwości dielektryczne

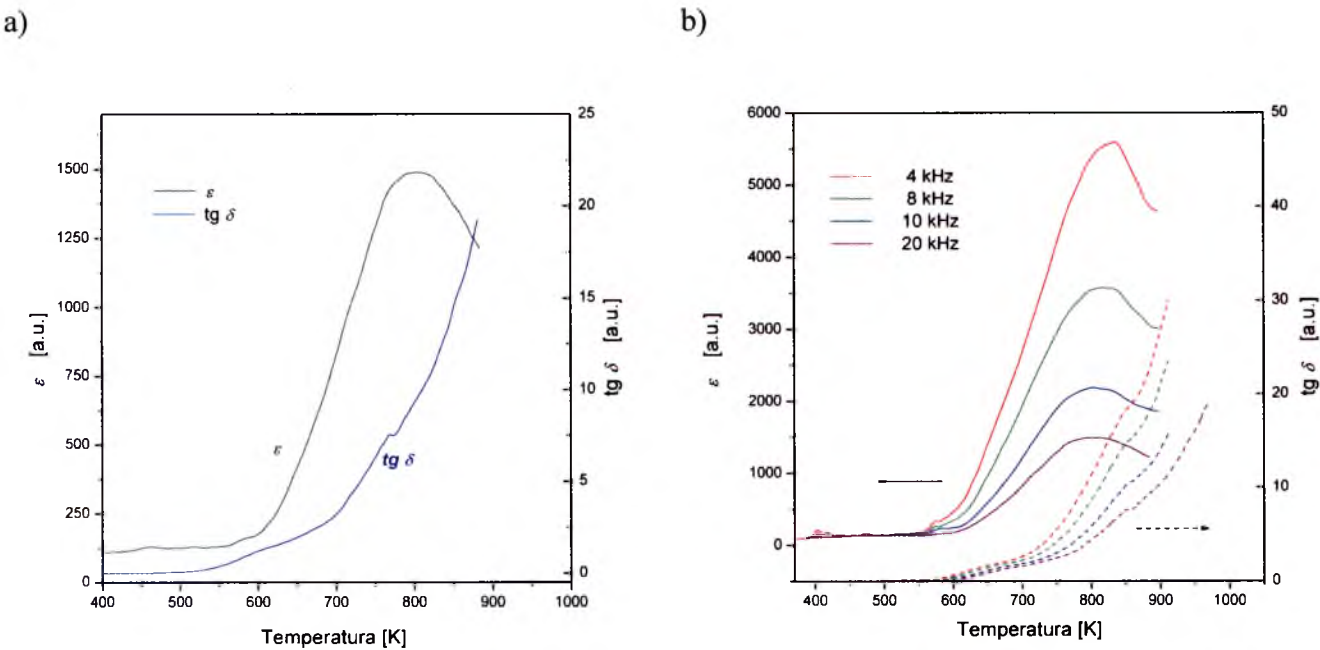
Właściwości ferroelektryczne ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ zostały potwierdzone na podstawie temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej (ϵ) i tangensa kąta strat dielektrycznych ($\text{tg } \delta$). Maksimum przenikalności elektrycznej przypada na temperaturę 793 K dla ceramiki swobodnie spiekanej i 753 K dla ceramiki prasowanej na gorąco, lecz w obu przypadkach wartość stałej dielektrycznej zmienia się nieznacznie. Zaobserwowano występowanie bardzo wysokich strat dielektrycznych, osiągających w punkcie Curie wartości powyżej $\text{tg } \delta = 6$ przy częstotliwości pomiarowej 1 MHz. (rys.34.a, rys.35.a.). Częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej dla ceramiki BTNW wykazywały tendencje do zmniejszania się wartości przenikalności elektrycznej ze wzrostem częstotliwości pomiarowej, oraz przesunięcia maksimum ϵ w stronę niższych temperatur, niezależnie od metody zagęszczania (rys.34.b, rys.35.b.). Ceramika BTNW wykazuje właściwości dielektryczne, o czym świadczą wartości ϵ i $\text{tg } \delta$ w temperaturze pokojowej (tabela 16).

Tabela 16

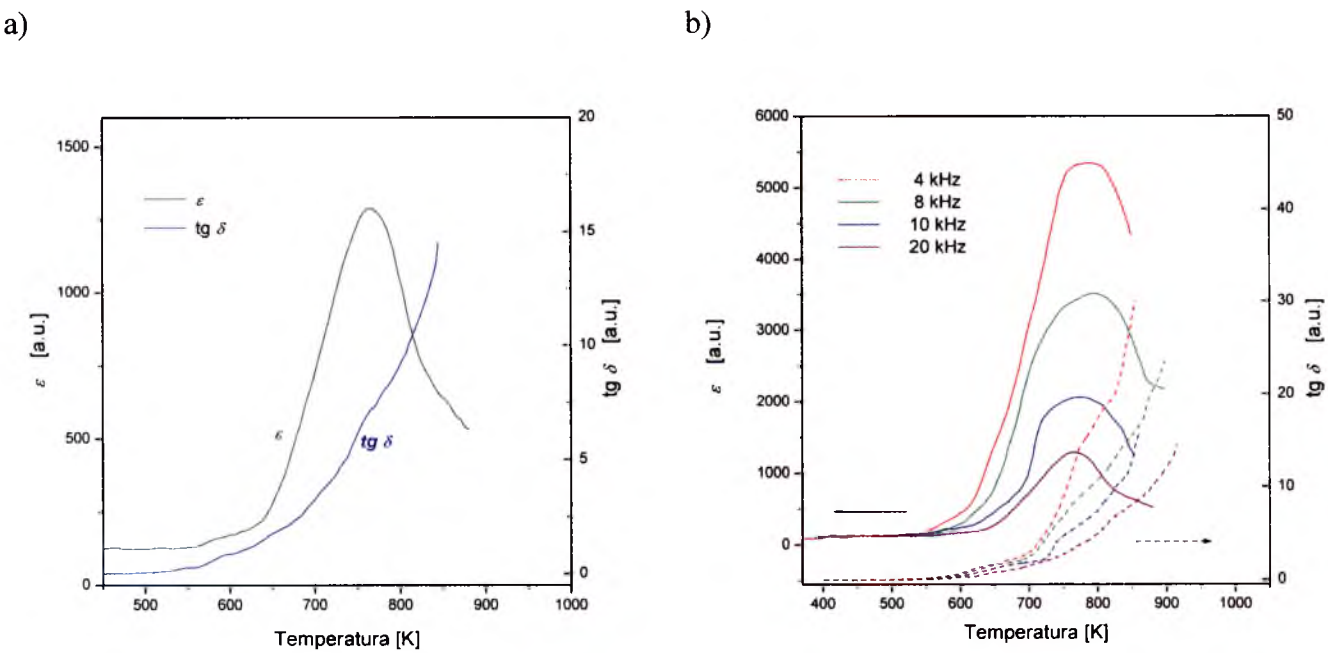
Wartości przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej i temperaturze Curie dla ceramiki BTNW.

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ [kHz]	T_C [K]	ϵ_{RT}	$\text{tg } \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$\text{tg } \delta_{TC}$
SWOBODNE SPIEKANIE	4	823	92	0,07	5550	19,62
	8	813	91	0,03	3560	15,31
	10	807	90	0.02	2208	10,14
	20	801	89	0,01	1550	8,01
	1000	793	83	0.01	1545	6,30
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	793	90	0,07	5472	16,97
	8	787	90	0,02	3487	14,11
	10	774	89	0,02	2112	9,89
	20	763	88	0,01	1520	7,98
	1000	753	80	0,01	1480	5,99

Ze względu na wysokie wartości kąta strat dielektrycznych i związane z tym przewodnictwo elektryczne ceramiki BTNW niemożliwe było zaobserwowanie nieliniowej zależności polaryzacji spontanicznej P_S w funkcji natężenia pola elektrycznego E .



Rys.34. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą swobodnego spiekania dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.35. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych(b).

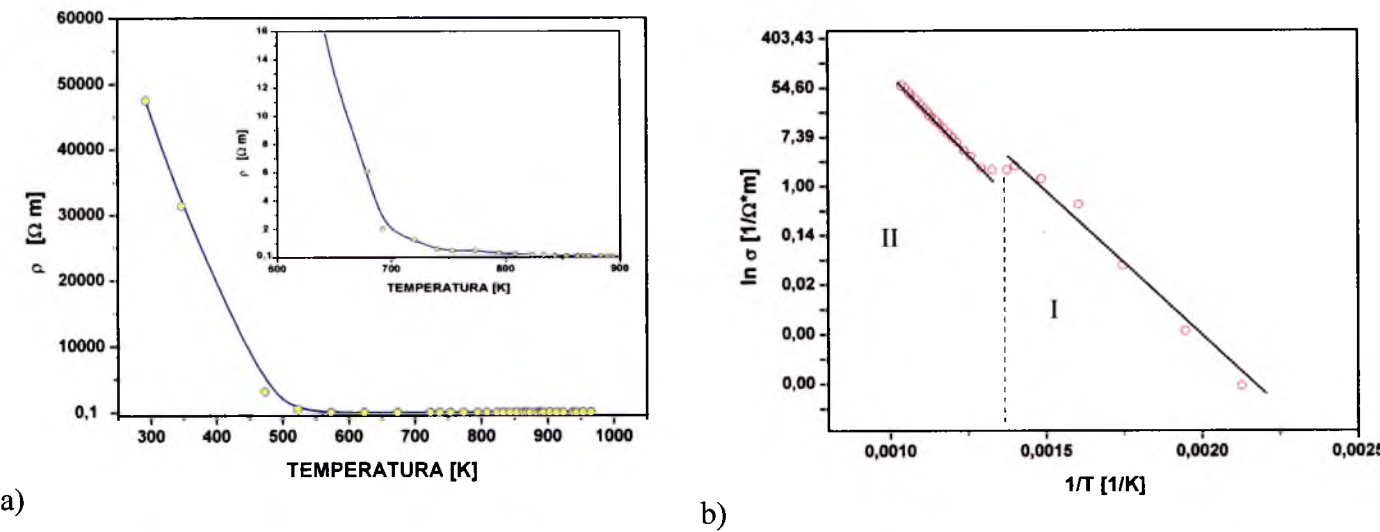
W ceramice $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ syntezowanej z tlenków występuje nietypowy wzrost przewodnictwa elektrycznego. Ze względu na wyższą gęstość badaniu przewodnictwa poddano jedynie próbki zagęszczane metodą prasowania na gorąco. Wyznaczono oporność właściwą ceramiki BTNW (rys.36.a). Wartości liczbowe w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze Curie wskazują na duże przewodnictwo ceramiki tego typu (tabela 17). Oporność właściwa jak również przewodnictwo mają wartości zbliżone do materiałów półprzewodnikowych.

Tabela 17

Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki BTNW.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [$\Omega\cdot\text{m}$]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	$T_{RT}=293\text{K}$	$4,70 \times 10^3$	I = 0,875
	$T_C=793\text{K}$	$0,016 \times 10^3$	II = 1,105

Na rysunku 36.b przedstawiono zależność $\ln \sigma = f(1/T)$ dla ceramiki BTNW. Zmiany kątów nachylenia prostych $\ln \sigma = f(1/T)$ w różnych zakresach temperatur świadczą o zmianie energii aktywacji.



Rys.36. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki BTNW otrzymanej z prostych tlenków.

3.4.1.2. BTNW syntezowane z mieszaniny BLPO

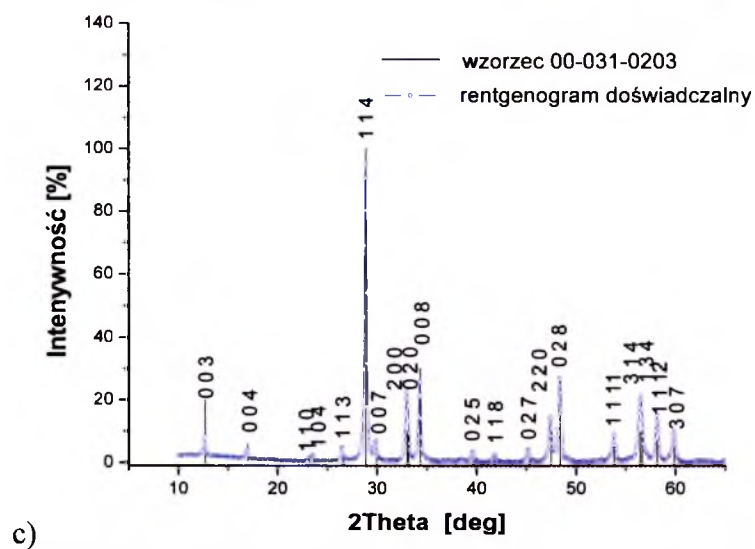
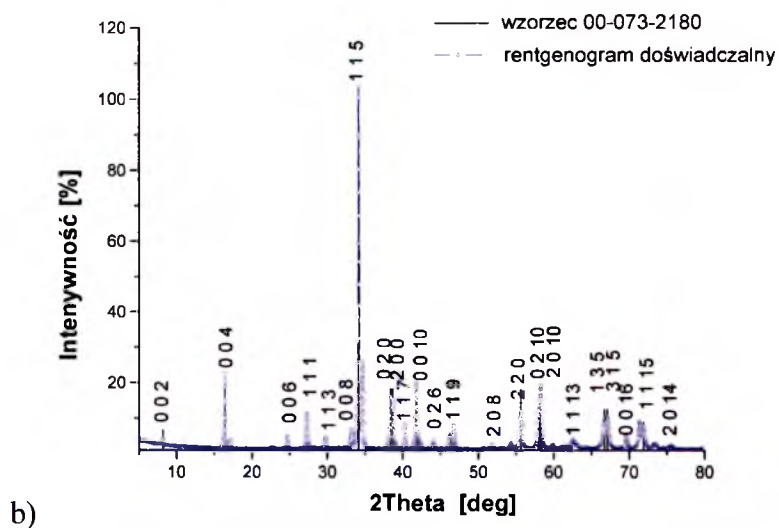
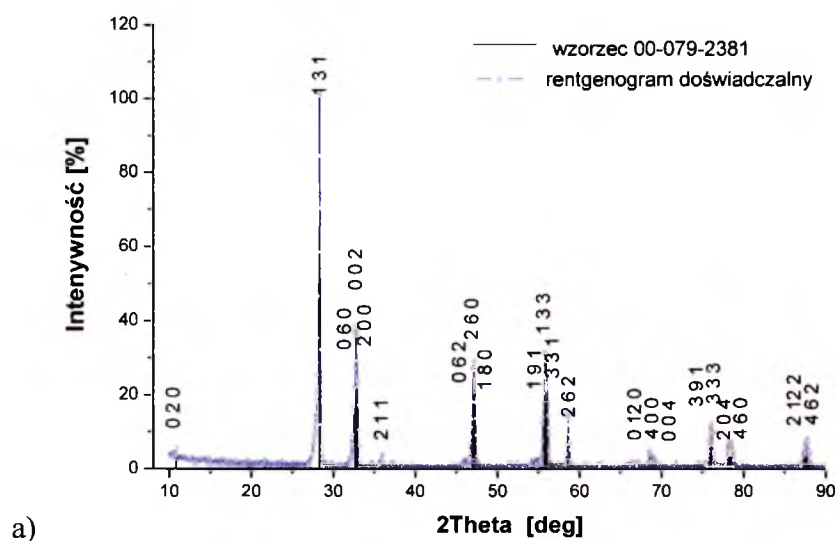
Struktura krystaliczna

Dyfrakcja rentgenowska pozwoliła zbadać strukturę krystaliczną ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymanej w wyniku reakcji w fazie stałej roztworów stałych Bi_2WO_6 ($m = 1$) oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$). W pierwszej kolejności zbadano strukturę krystaliczną wyjściowych BLPO. Rentgenogramy dla substratów, przedstawione na rysunku 37.a. i 37.b., dopasowano do wzorców: 079-2381 dla roztworu stałego o $m = 1$ oraz 073-2180 dla roztworu stałego $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ o $m = 2$. Wykazano w ten sposób istnienie jednofazowego układu w każdym z otrzymanych roztworów stałych. Bi_2WO_6 charakteryzuje się strukturą rombowa o grupie przestrzennej - $Pca21$, z parametrami komórki elementarnej: $a_0=0,5427$ nm., $b_0=0,5475$ nm., $c_0=1,6460$ nm.. $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ wykazuje strukturę rombowa, o grupie przestrzennej - $Pccn$, z parametrami sieciowymi: $a_0=0,5397$ nm.; $b_0=0,5447$ nm; $c_0=2,5149$ nm. (rys.37.a,b.). Rentgenogram ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymanej z wyżej wymienionych roztworów BLPO wykazuje obecność linii dyfrakcyjnych przy kątach ugięcia 2θ zbliżonych do wzorca 031-0203 (podobnie jak dla BTNW syntezowanego z tlenków) o wymiarach komórki elementarnej: $a_0=0,5418$ nm.; $b_0=0,5417$ nm; $c_0=2,0941$ nm.(rys.37.c).

Tabela 18

Porównanie parametrów komórki elementarnej wzorcowych z doświadczalnymi dla ceramiki Bi_2WO_6 ($m=1$), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$) i $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ ($\langle m \rangle=1,5$).

MATERIAŁ BADAŃ	STAŁE SIECIOWE	DANE WZORCOWE	DANE EKSPERY- MENTALNE	GĘSTOŚĆ RENTGE- NOWSKA	OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ
Struktura w 293 K		[nm]	[nm]	[g/cm ³]	[nm ³]
Bi_2WO_6 $m = 1$ rombowa	a_0	0,5437	0,5427	9,50	0,4890
	b_0	0,5458	0,5475		
	c_0	1,6430	1,6460		
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ $m = 2$ rombowa	a_0	0,5405	0,5397	8,25	0,7393
	b_0	0,5420	0,5447		
	c_0	2,5110	2,5149		
$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ $m = 1,5$ rombowa	a_0	0,5415	0,5418	8,78	0,6115
	b_0	0,5410	0,5417		
	c_0	2,0890	2,0941		



Rys. 37. Rentgenogramy dla ceramiki: Bi_2WO_6 ($m = 1$) (a), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$) (b), BTNW o $m = 1,5$ syntezowanej z mieszaniny *BLPO* ($\text{Bi}_2\text{WO}_6 + \text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) (c).

Zauważono wzrost objętości komórki elementarnej (związany z rosnącym parametrem c_0) wraz ze wzrostem m dla Bi_2WO_6 ($m=1$) i $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$). Objętość komórki elementarnej ceramiki BTNW przyjmowała wartość pośrednią w stosunku do objętości komórki elementarnej *BLPO* (tabela 18).

Mikrostruktura

Jedną z metod optymalizacji warunków technologicznych roztworu stałego $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymanego w wyniku syntezy mieszaniny odpowiednich *BLPO* (tj. $\text{Bi}_2\text{WO}_6 + \text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$) była skaningowa analiza SEM mikrostruktury przełamów BTNW. Badaniom mikrostrukturalnym poddano również ceramiczne przełamy substratów Bi_2WO_6 oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Na rysunku 38 przedstawiono zdjęcia mikrostruktury przełamów ceramiki: Bi_2WO_6 (rys. 38.a,b;) oraz $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (rys. 38.c,d;). Obydwa roztwory stałe charakteryzują się typowym dla struktur warstwowych płytkowatym kształtem ziaren, dlatego też w ceramice powstałej na skutek połączenia tych dwóch roztworów stałych ($m = 1$ i $m = 2$) wykształciła się analogiczna mikrostruktura (rys. 38.e).

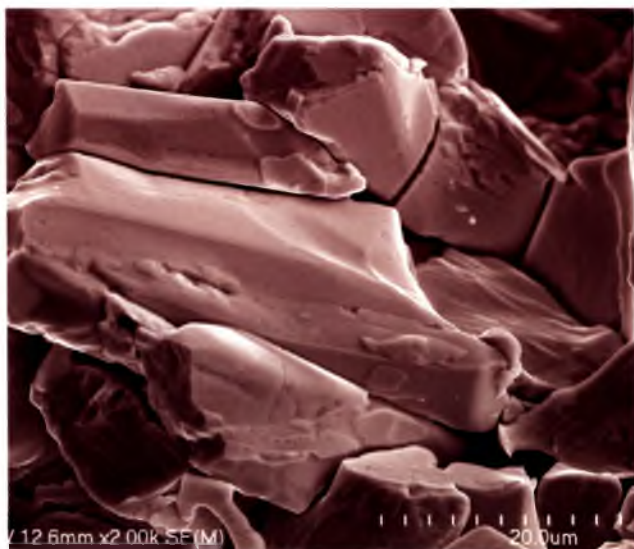
Wpływ metody zagęszczania na mikrostrukturę mieszanej warstwowej perowskitopodobnej ceramiki BTNW syntezowanej z roztworów *BLPO* przedstawiono na rysunkach 40 (a, b, c, d, e, f) przy trzech różnych powiększeniach elektronowego mikroskopu skaningowego. Mikrostruktura ceramiki BTNW zagęszczana metodą swobodnego spiekania przedstawia mozaikę niejednorodnych pod względem rozmiarów ziarn krystalicznych, o formach wydłużonych, o średniej długości ok. 5-8 μm . Metodą prasowania na gorąco uzyskuje się gęsto upakowaną mozaikę ziarn krystalicznych o średniej długości ok. 3-5 μm o jednorodności znacznie wyższej od jednorodności rozmiarów i kształtów ziarn ceramiki spiekanej swobodnie (tabela 19).

Tabela 19

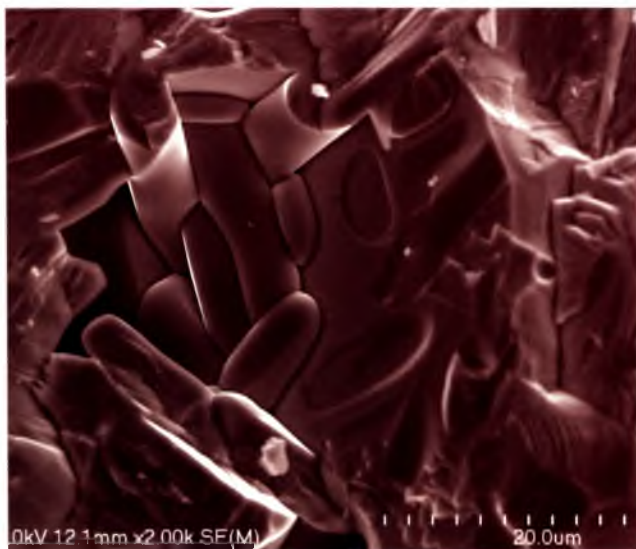
Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki BTNW.

$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKPERYMENTLNA [g/cm^3]	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]
SWOBODNE SPIEKANIE	5-8	7,93	90,40
PRASOWANIE NA GORĄCO	3-5	7,98	90,55
<i>Skład chemiczny</i>			

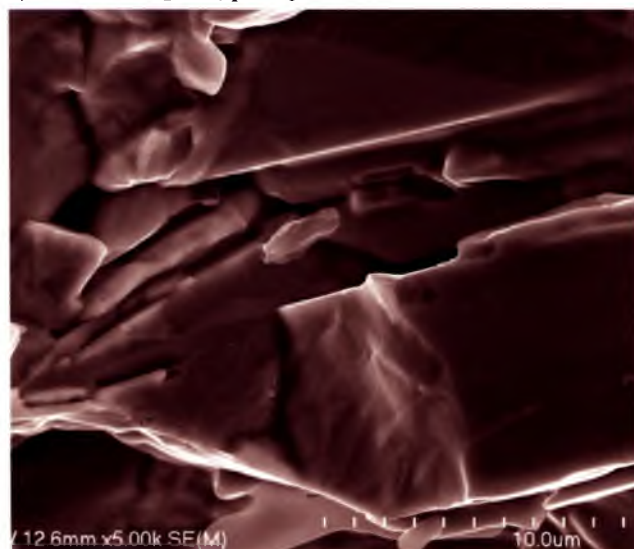
Badania składu chemicznego ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ potwierdziły zachowanie stechiometrii podczas reakcji syntezy i spiekania. Liniowy rozkład pierwiastków, pokazany na rysunku 39 koresponduje z wynikami analizy strukturalnej. W tabeli 20, 21, 22 zebrano zakres procentowy tlenków wchodzących w skład *BLPO* użytych do syntezy BTNW (Bi_2WO_6 – Rys.39.a, $\text{Bi}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_9$ – Rys. 39.b.) oraz związku BTNW (rys.41.) zagęszczanego różnymi metodami. W obydwu przypadkach zaobserwowano zgodność analizy składu chemicznego z założonym składem eksperymentalnym.



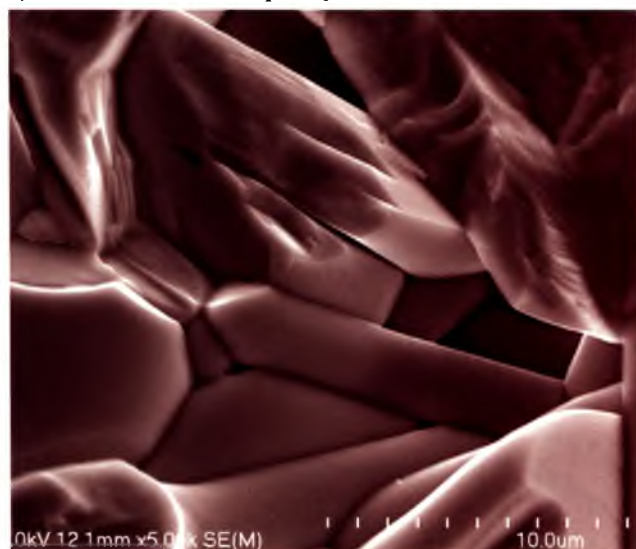
a) ceramika Bi_2WO_6 powiększenie x 2 000



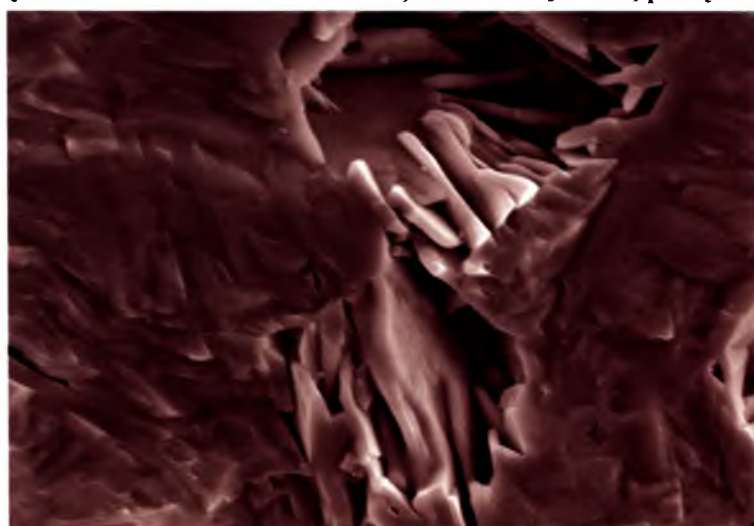
c) ceramika $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ powiększenie x 2 000



b) ceramika Bi_2WO_6 powiększenie x 5 000

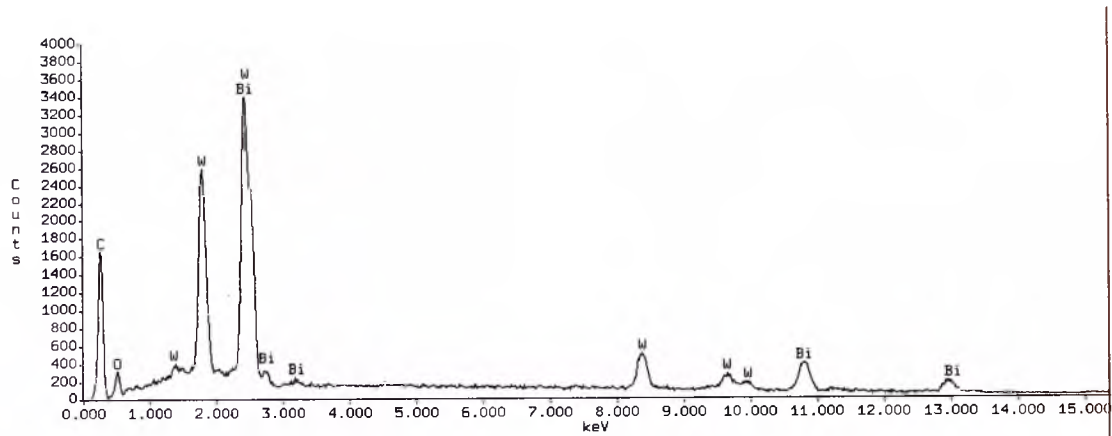


d) ceramika $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ powiększenie x 5 000

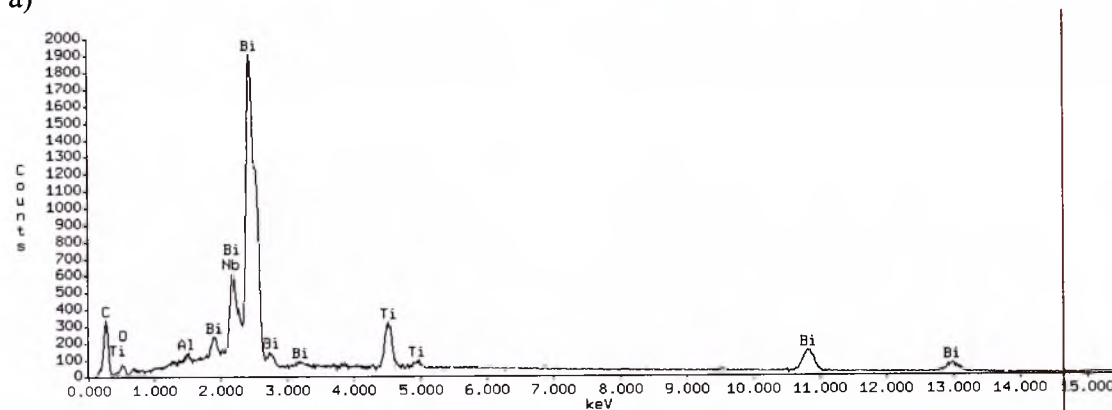


e) ceramika $\text{Bi}_3\text{TiNbWO}_{15}$ zsyntezowana z roztworów: $\text{Bi}_2\text{WO}_6 + \text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$; powiększenie x 5 000

Rys.38. Mikrostruktura przełamów ceramiki o warstwowej strukturze typu Aurivilliusa otrzymanej metodą spiekania swobodnego z: $m=1$ (a, b); $m=2$ (c, d.); $m=1,5$ (e).



a)



b)

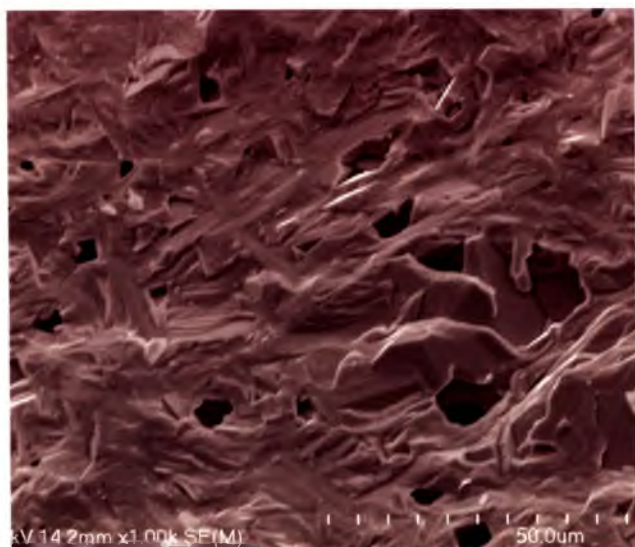
Rys.39. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę: Bi_2WO_6 (a), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (b).

Tabela 20
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki Bi_2WO_6 .

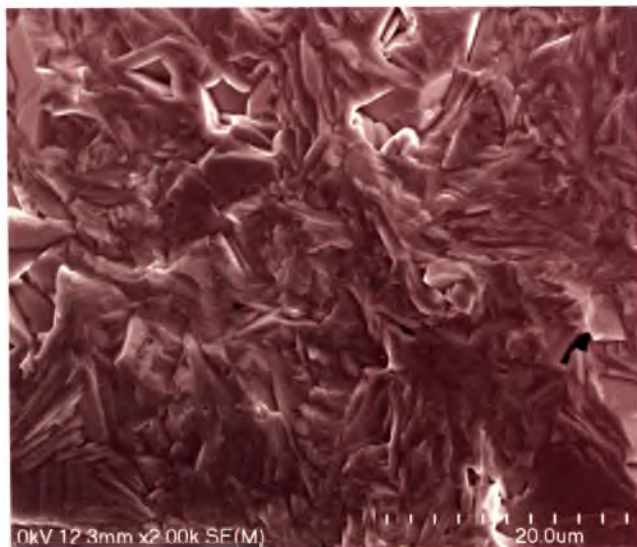
TLENKI	CERAMIKA Bi_2WO_6	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi_2O_3	65,74 % \pm 2,58 %	67,05 %
WO_3	34,26 % \pm 1,27 %	32,95 %

Tabela 21
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$.

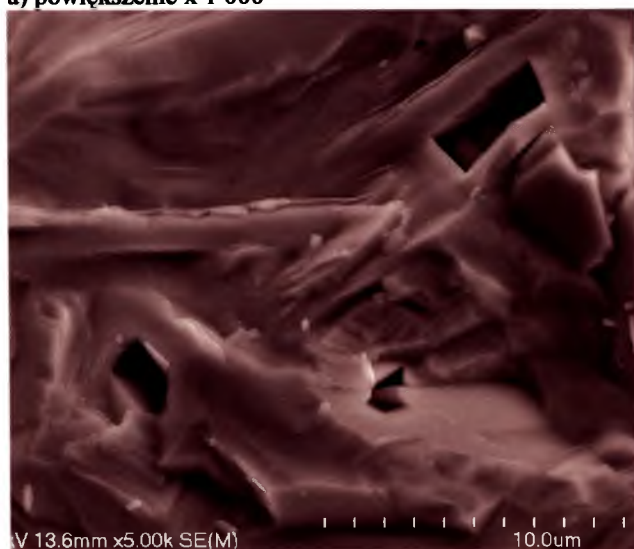
TLENKI	CERAMIKA $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi_2O_3	77,11% \pm 3,53 %	76,66 %
TiO_2	8,54% \pm 0,14 %	8,76 %
Nb_2O_5	14,35% \pm 0,27 %	14,58 %



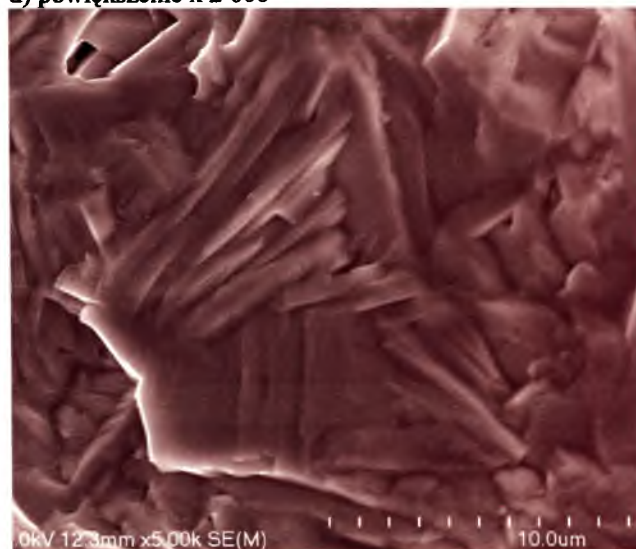
a) powiększenie x 1 000



d) powiększenie x 2 000



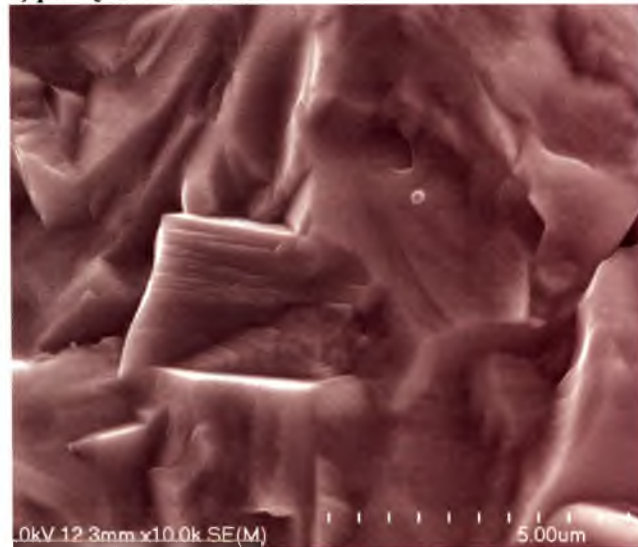
b) powiększenie x 5 000



e) powiększenie x 5 000

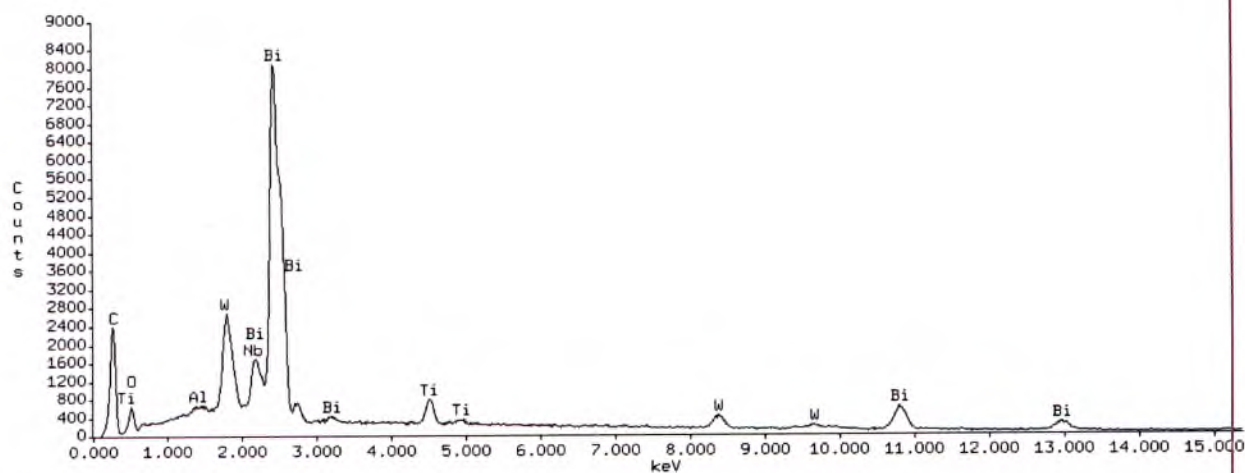


c) powiększenie x 10 000

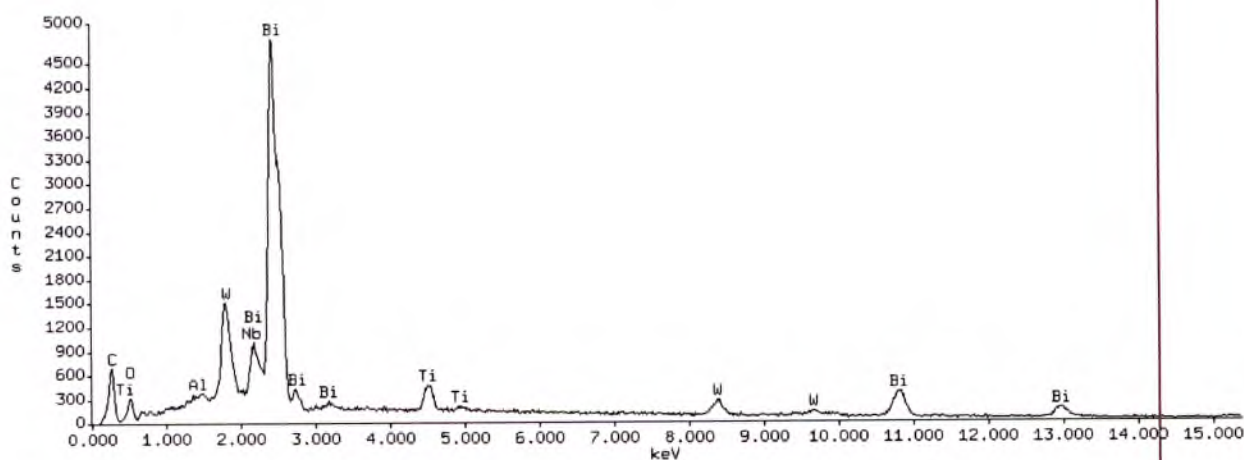


f) powiększenie x 10 000

Rys.40. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO* metodą: swobodnego spiekania (a, b, c); prasowania na gorąco (d, e, f).



a)



b)

Rys.41. Widmo pierwiastków tworzących ceramikę $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ wytworzoną z roztworów stałych *BLPO* i zagęszczaną metodą: swobodnego spiekania (a), prasowania na gorąco (b).

Tabela 22

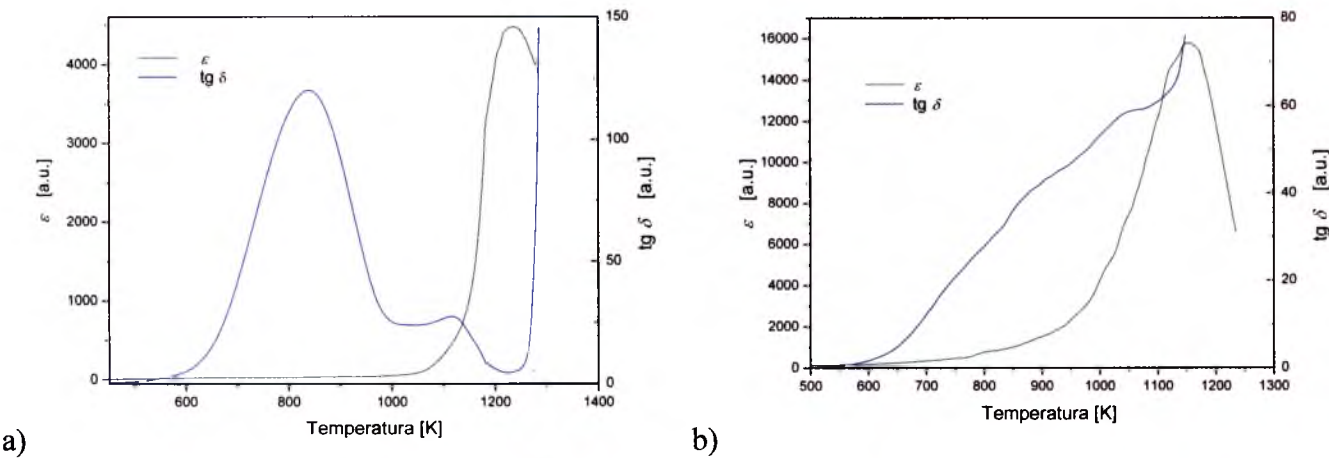
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO*.

TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE
Bi_2O_3	71,88 % ± 2,31 %	71,98 % ± 2,33 %	72,02 %
TiO_2	5,07 % ± 0,08 %	5,10 % ± 0,10 %	4,97 %
Nb_2O_5	8,52 % ± 0,24 %	7,81 % ± 0,19 %	8,27 %
WO_3	14,53 % ± 0,34 %	15,11 % ± 0,44 %	14,74 %

Badanie właściwości dielektrycznych w przypadku ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ (BTNW) syntezowanej z roztworów *BLPO* dotyczyło badania zmian przenikalności elektrycznej wraz oraz tangensa kąta strat dielektrycznych wraz ze wzrostem temperatury. Przy częstotliwości 1 MHz przenikalność elektryczna wykazuje najwyższą wartość w temperaturze $T_C = 750$ K dla swobodnie spiekanej ceramiki oraz $T_C = 732$ K dla ceramiki prasowanej na gorąco (rys.43, 44.). W celach porównawczych otrzymano zależności przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych dla roztworów stałych *BLPO* o $m = 1$ i $m = 2$ użytych do syntezy BTNW (tabela 23). Wykazują one wyższe temperatury Curie oraz bardzo wysokie straty dielektryczne, których przebieg związany jest z tworzeniem się związków pośrednich i zwiększonej dzięki temu ruchliwości jonów (rys. 42.a,b.).

Tabela 23
Zestawienie parametrów dielektrycznych roztworów *BLPO* użytych do syntezy BTNW.

MATERIAŁ	m	T_C	ϵ_{RT}	$\text{tg } \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$\text{tg } \delta_{TC}$
Bi_2WO_6	1	1230	65	0,24	4800	65,38
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	2	1170	106	0,01	15300	61,87
$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	1,5	750	90	0,01	7020	25,27



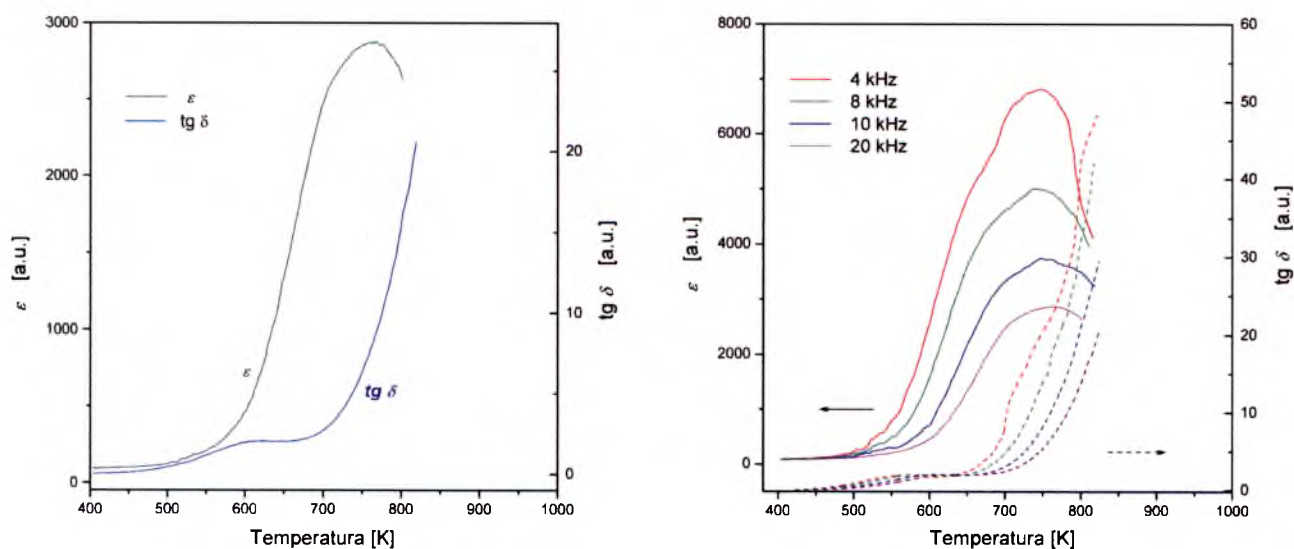
Rys.42. Temperaturowe zmiany względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon(T)$ oraz tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki: Bi_2WO_6 o $m = 1$ (a), $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ o $m = 2$ (b).

Ceramika $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ syntezowana z roztworów stałych silnie zależy od częstotliwości. Zmiany te zestawiono w tabeli.24. Zależności przenikalności elektrycznej dla ceramiki BTNW wykazywały tendencje do zmniejszania się wartości przenikalności elektrycznej ze wzrostem częstotliwości pomiarowej, oraz przesunięcia maksimum ϵ w stronę niższych temperatur, niezależnie od metody zagęszczania (rys.43b; rys.44 b).

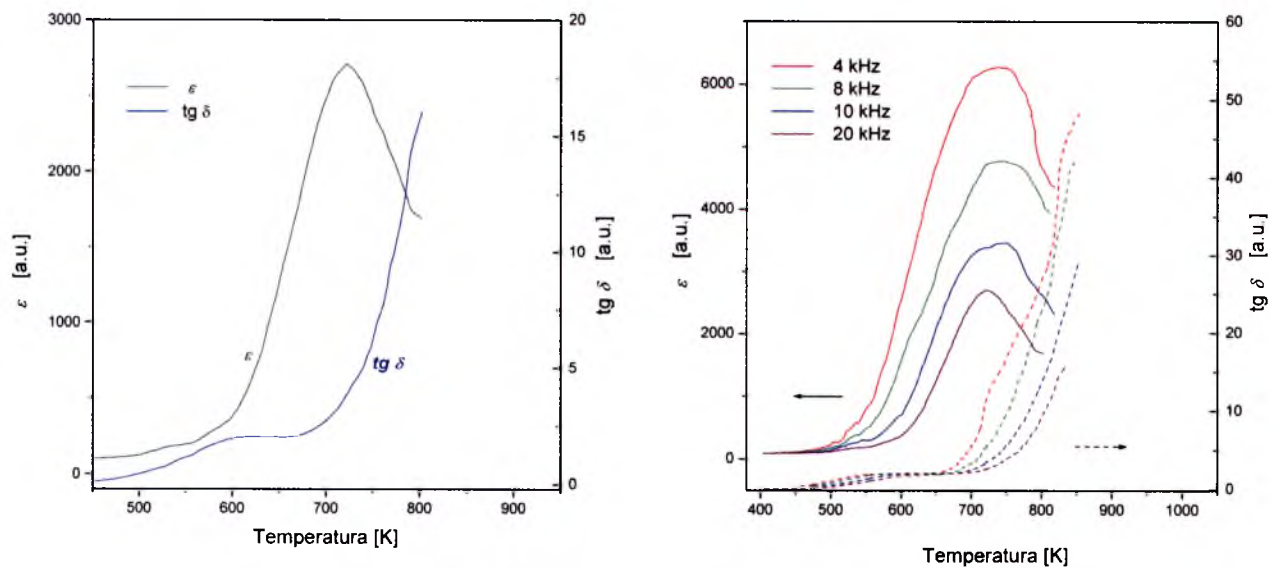
Tabela 24

Wartości przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej i temperaturze Curie dla ceramiki BTNW.

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ [kHz]	T_C [K]	ϵ_{RT}	$tg\ \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$tg\ \delta_{TC}$
SWOBODNE SPIEKANIE	4	767	96	0,01	7251	19,62
	8	766	94	0,01	5124	15,31
	10	759	93	0,02	3942	10,14
	20	755	92	0,02	2845	6,01
	1000	750	91	0,03	2801	5,99
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	755	95	0,02	7186	16,97
	8	752	94	0,01	5074	14,11
	10	747	94	0,02	3914	9,89
	20	741	93	0,03	2794	5,98
	1000	732	90	0,03	2761	5,61



Rys.43. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą swobodnego spiekania dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).

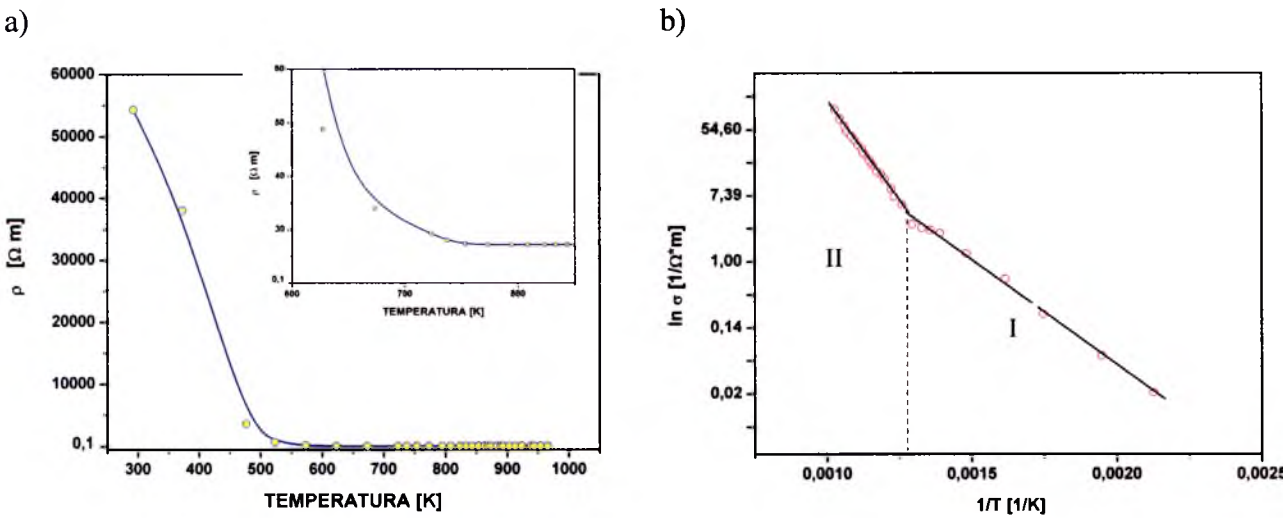


Rys.44. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku częstotliwości pomiarowych (b).

W ceramice $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ syntezowanej z mieszaniny roztworów stałych *BLPO* zauważono anomalne wartości przewodnictwa elektrycznego w temperaturze pokojowej. Na rysunku 45.a przedstawiono zależność oporności właściwej w funkcji temperatury. Zauważono typowy spadek oporności pod wpływem temperatury (tabela 25). Półprzewodnikowy charakter ceramiki BTNW tłumaczy wysokie straty dielektryczne w niej występujące. Zwiększenie się przewodnictwa BTNW dla ceramiki syntezowanej z mieszaniny *BLPO* jest niewielkie. Z zależności przewodnictwa elektrycznego $\ln\sigma$ od $1/T$ wyznaczono energię aktywacji z nachylenia krzywej (rys.45.b).

Tabela 25
Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki BTNW.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [$\Omega\cdot\text{m}$]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	$T_{RT}=293\text{K}$	54×10^3	I = 0,785
	$T_C= 750\text{K}$	$0,027 \times 10^3$	II = 1,025



Rys.45. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki BTNW otrzymanej z roztworów stałych *BLPO*.

3.4.2.3 Podsumowanie badań $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ ($\langle m \rangle = 1,5$)

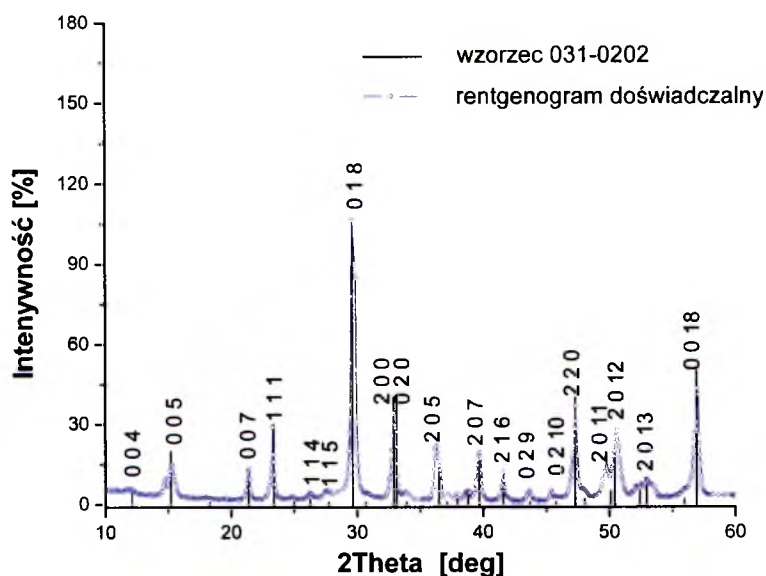
Wykazano, iż można otrzymać jednofazową ceramikę BTNW zarówno w wyniku syntezy z prostych tlenków jak i odpowiednich roztworów *BLPO*: Bi_2WO_6 i $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$. Bez względu na sposób syntezy BTNW wykazuje symetrię układu rombowego z uzyskanymi parametrami komórki elementarnej o wartościach zbliżonych do proponowanych przez Kikuchiego [8]. Badania mikrostruktury przełamów ceramiki BTNW wskazują na przyczynę niskiej gęstości względnej. Jest nią kształt i ułożenie ziarn. Są one płytkowate bez względu na metodę syntezy i zagęszczania, chaotycznie zorientowane względem siebie. BTNW charakteryzuje się temperaturową przemianą fazową. Występuje ona w zakresie temperaturowym od 750 K do 800 K o wartościach przenikalności elektrycznej silnie zależących od częstotliwości pola pomiarowego. Wyrażna dyspersja niskoczęstotliwościowa wskazuje na rozmyty charakter przemiany fazowej. BTNW wykazuje również wysokie straty dielektryczne. Związane jest to z wysokim przewodnictwem elektrycznym, dlatego też nie zaobserwowano pętli histerezy ferroelektrycznej. Oporność właściwa przyjmuje wartości w temperaturze pokojowej typowe dla materiałów półprzewodnikowych. Z krzywej $\ln \sigma$ ($1/T$) wyznaczono dwie krzywe, których nachylenie ulegało zmianie w otoczeniu temperatury Curie. Wyliczono z nich wartości energii aktywacji, które były zbliżone dla BTNW syntetyzowanego z tlenków i z roztworów *BLPO*. Zaobserwowano szczególnie duży wzrost przewodnictwa elektrycznego w otoczeniu temperatury Curie, co związane jest zapewne z przemianą fazową.

3.4.2. Właściwości ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($\langle m \rangle = 2,5$)

3.4.2.1. BTN syntezowane z prostych tlenków

Struktura krystaliczna

Przeprowadzono analizę rentgenowską ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (BTN). Eksperymentalne dane dopasowano do wzorca, co dało podstawy do identyfikacji struktury otrzymanej ceramiki (rys.46.).



Rys. 46. Rentgenogram dla ceramiki BTN o $m = 2,5$ syntezowanej z mieszaniny prostych tlenków.

$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ scharakteryzowano jako należący do układu rombowego o wartościach stałych sieciowych: $a_0 = 0,5400$ nm; $b_0 = 0,5440$ nm; $c_0 = 2,9050$ nm. Metodą najmniejszych kwadratów obliczono z rentgenogramu eksperymentalnego parametry komórki elementarnej i porównano z danymi wzorcowymi (tabela 26). Objętość rzeczywistej komórki elementarnej wynosi $0,854$ nm³.

Tabela 26

Porównanie parametrów komórki elementarnej wzorcowych z doświadczalnymi.

STAŁE SIECIOWE	DANE WZORCOWE	DANE EKSPERYMENTALNE	GĘSTOŚĆ RENTGENOWSKA	OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ
	[nm]	[nm]	[g/cm ³]	[nm ³]
a_0	0,5400	0,5423	8,15	0,854
b_0	0,5440	0,5418		
c_0	2,9050	2,9079		

Mikrostruktura

Mikrostrukturę przełamów ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ obserwowano dla próbek ceramicznych zagęszczonych metodą swobodnego spiekania oraz prasowania na gorąco. Rezultaty przedstawiono na rysunku 47 (a, b, c, d, e, f) dla powiększeń mikroskopowych rzędu: x 2 000; x 5 000 oraz x 10 000.

Chaotycznie narastające blaszki są wyraźnie widoczne w ceramice otrzymanej metodą swobodnego spiekania. Prasowanie na gorąco pozwoliło na otrzymanie mikrostruktury wykazującej wykształcone, graniaste ziarna, silnie ze sobą związane. (rys.47.). Oszacowana wielkość ziaren została zestawiona w tabeli i porównana z gęstością ceramiki BTN (tabela 27).

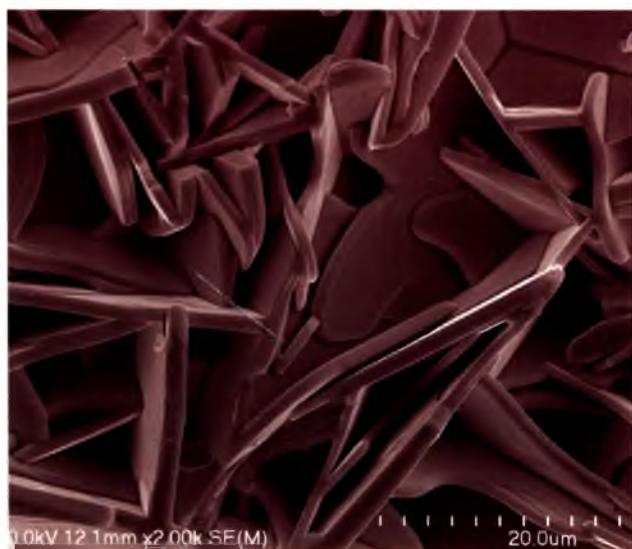
Tabela 27

Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki BTN

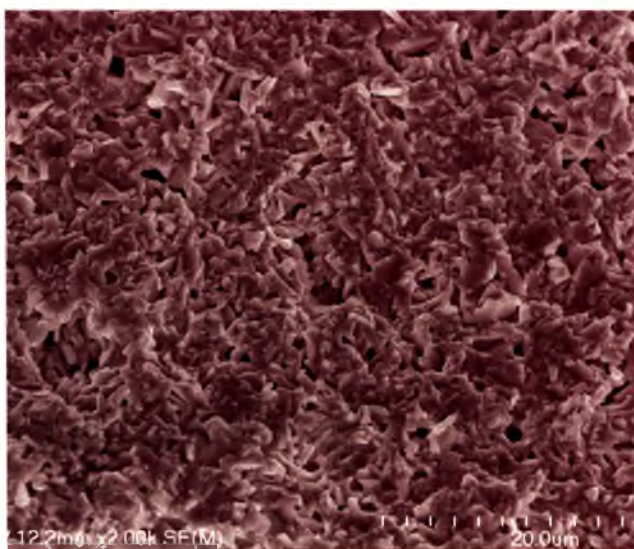
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKSPERYMENTALNA [g/cm ³]	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]
SWOBODNE SPIEKANIE	5-15	7,28	89,23
PRASOWANIE NA GORĄCO	2-5	7,45	89,82

Skład chemiczny

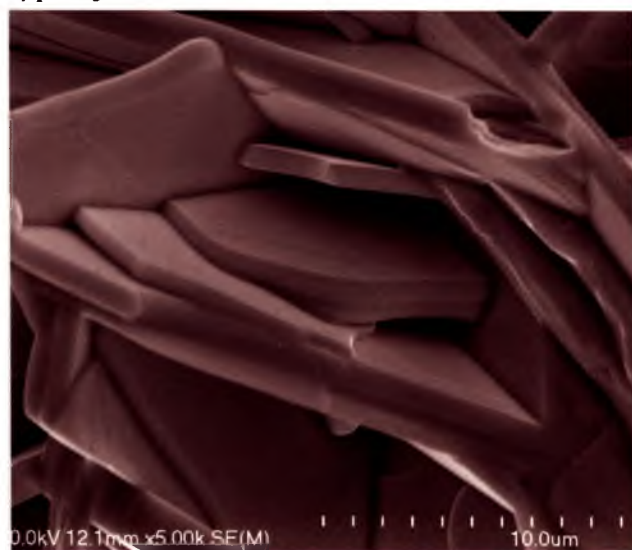
Skład chemiczny ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ustalono poprzez analizę chemiczną EDS. Z mikroobszaru o wymiarach 20 x 20 μm uzyskano rozkład powierzchniowy pierwiastków wchodzących w badanej ceramiki (Bi, Nb, Ti), zagęszczanej dwiema metodami (rys. 48.a; 48.b; tabela 28). Analiza EDS potwierdziła założone eksperymentalnie składy jakościowe i ilościowe badanego materiału.



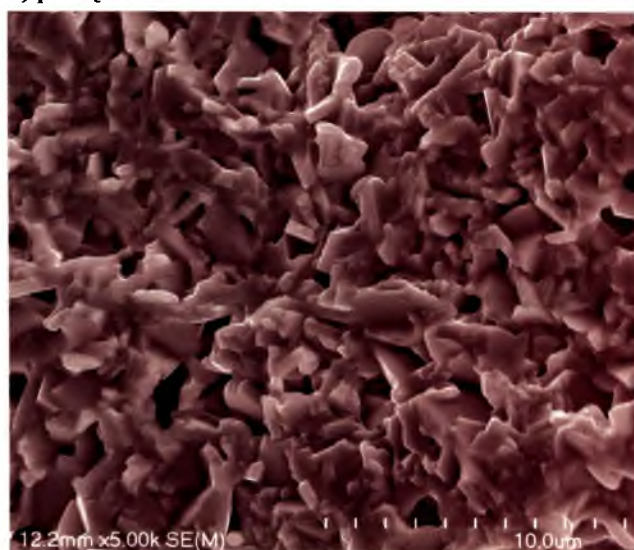
a) powiększenie x 2 000



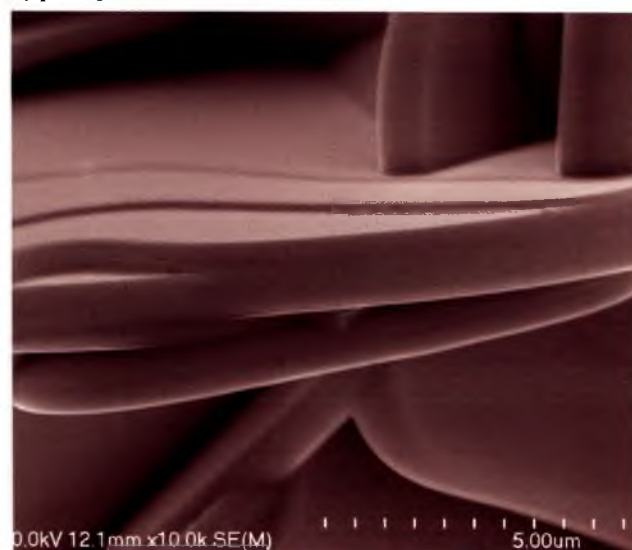
d) powiększenie x 2 000



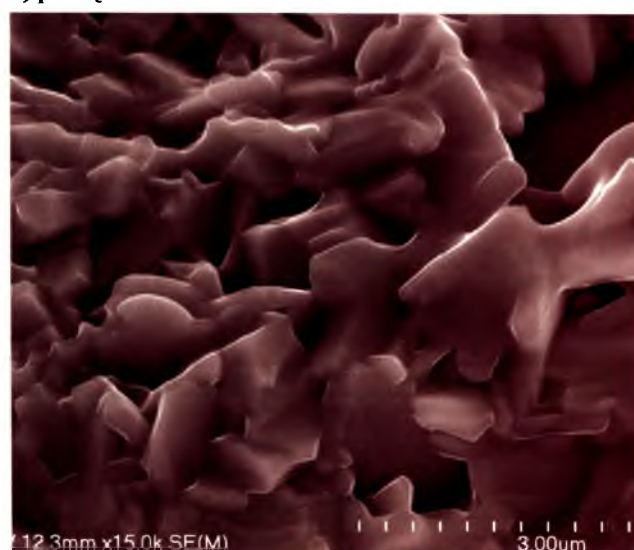
b) powiększenie x 5 000



e) powiększenie x 5 000

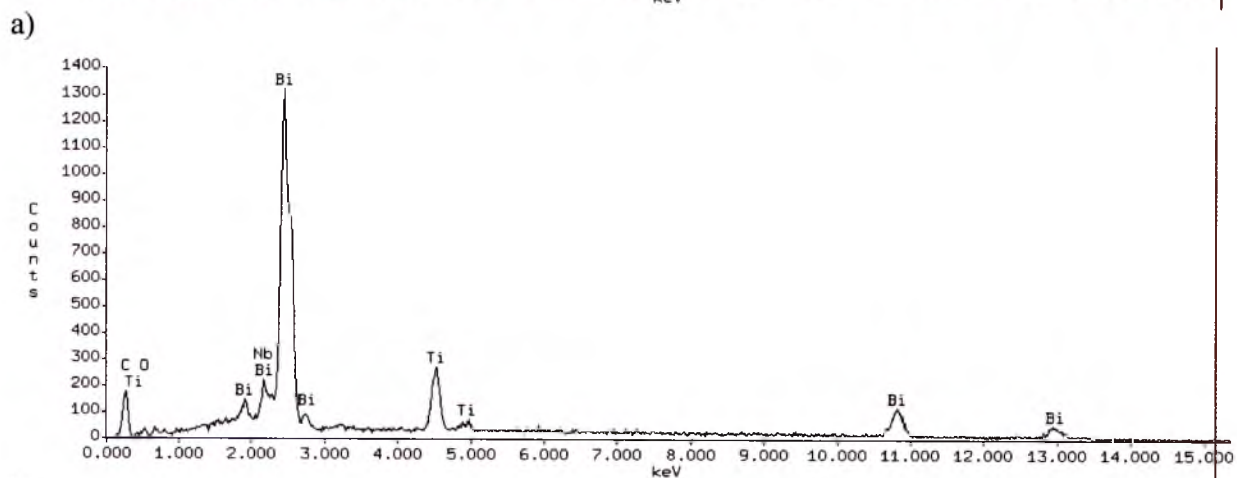
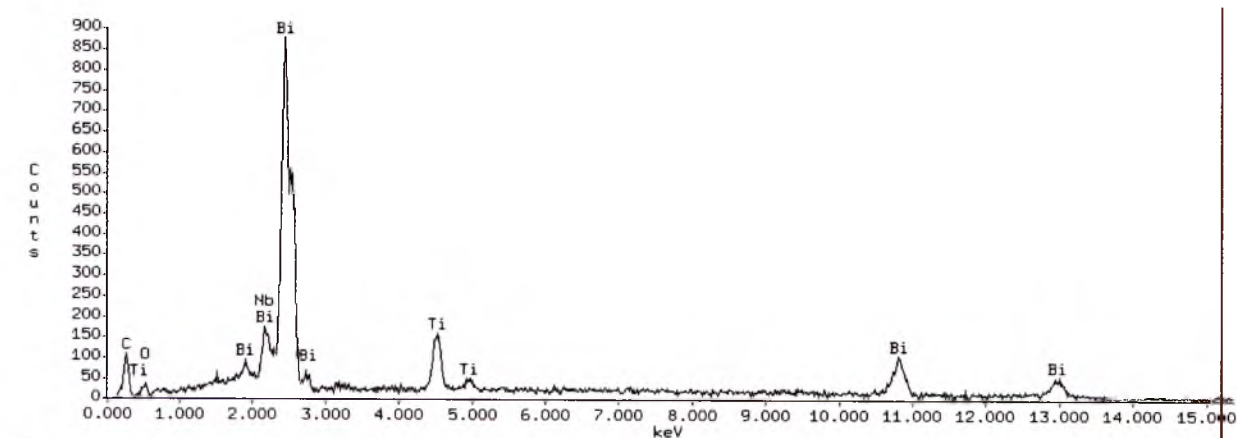


c) powiększenie x 10 000



f) powiększenie x 15 000

Rys.47. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ otrzymanej z tlenków metodą: swobodnego spiekania (a, b, c), prasowania na gorąco (d, e, f).



Rys. 48. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ wytworzoną z tlenków i zagęszczaną metodą: swobodnego spiekania (a), prasowania na gorąco (b).

Tabela 28
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ otrzymanej z tlenków.

TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHEIOMETRYCZNE
Bi_2O_3	79,93 % \pm 3,20 %	79,11 % \pm 2,91 %	78,28 %
TiO_2	14,95 % \pm 0,31 %	15,03 % \pm 0,36 %	15,34 %
Nb_2O_5	5,12 % \pm 0,47 %	5,86 % \pm 0,51 %	6,38 %

Przeprowadzono badania temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ otrzymanej metodą klasyczną oraz metodą prasowania na gorąco. Zauważono występowanie dwóch maksimów na krzywej $\varepsilon(T)$ w temperaturach $T_1=960\text{ K}$, $T_2=1107\text{ K}$ dla ceramiki spiekanej swobodnie (rys.49.a) oraz $T_1=955\text{ K}$, $T_2=1127\text{ K}$ dla ceramiki prasowanej na gorąco (rys.50.a) (dla $f=1\text{ MHz}$). Wartości kąta strat dielektrycznych osiągają wartości $\text{tg}\delta_{T_1} = 5$, $\text{tg}\delta_{T_2} = 20$ dla BTN zagęszczanej metodą HUP i $\text{tg}\delta_{T_1} = 6$, $\text{tg}\delta_{T_2} = 21$ dla BTN spiekane go swobodnie.

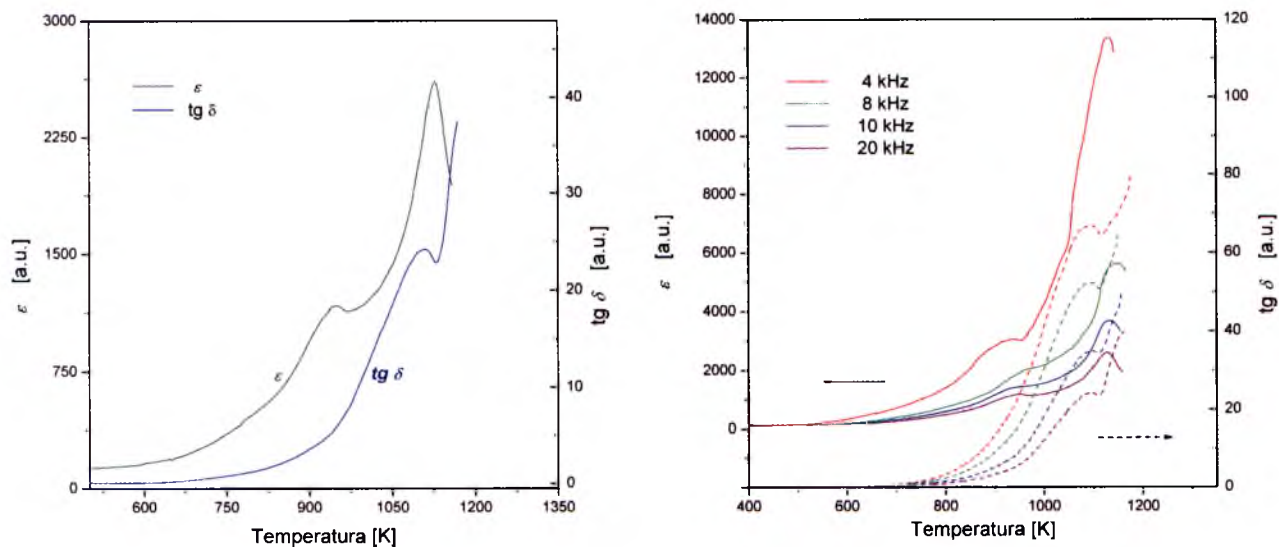
Częstotliwościowe zależności przenikalności elektrycznej ceramiki BTN przedstawiono na rysunkach oraz zestawiono wartości liczbowe w tabeli 29. Zauważono dyspersję niskoczęstotliwościową, czyli zmiany wartości przenikalności elektrycznej ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego(rys.49.b; rys.50. b).

Tabela 29

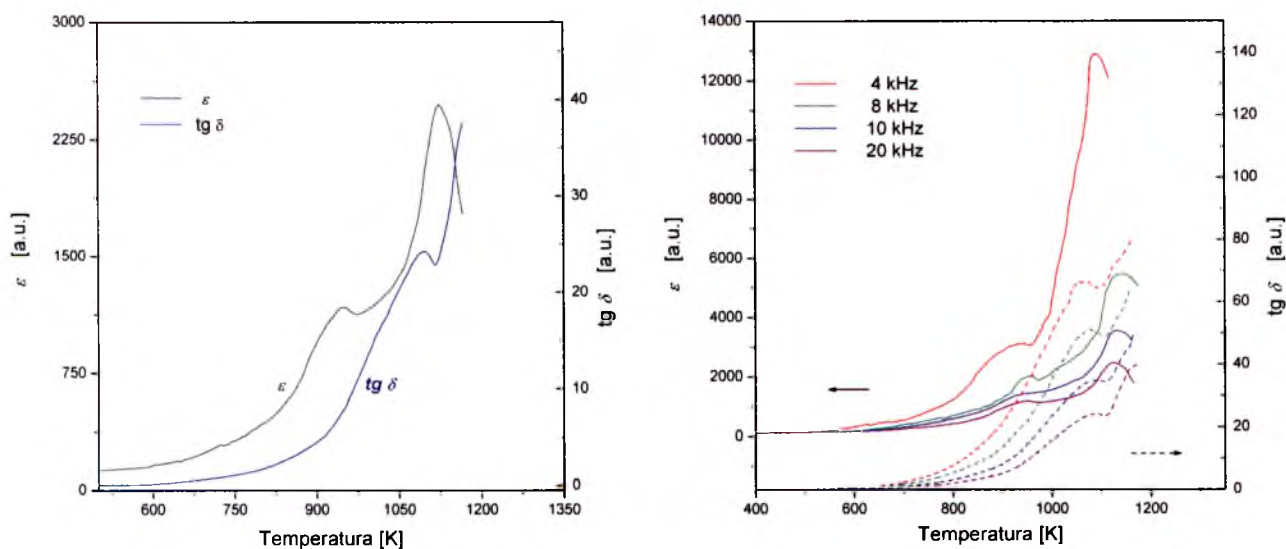
Wartości przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej i temperaturze Curie dla ceramiki BTN.

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ [kHz]	$T_1; T_2$ [K]	ε_{RT}	$\text{tg } \delta_{RT}$	$\varepsilon_{T_1}; \varepsilon_{T_2}$	$\text{tg } \delta_{T_1};$ $\text{tg } \delta_{T_2}$
SWOBODNE SPIEKANIE	4	931;1118	118	0,07	3073; 13388	24; 65
	8	948; 1121	112	0,08	2029; 5632	19; 49
	10	958; 1128	106	0,11	1420; 3695	14; 35
	20	968; 1120	103	0,14	1182; 2618	7; 24
	1000	960; 1107	95	0,15	1179; 2610	6; 21
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	924; 1094	114	0,07	3051; 12902	21; 60
	8	947; 1137	111	0,08	1972; 5471	17; 44
	10	950; 1135	105	0,12	1422; 3537	14; 31
	20	952; 1131	100	0,13	1168; 2439	7; 22
	1000	955; 1127	93	0,14	1160; 2420	5; 20

Niemożliwe było zaobserwowanie nieliniowej zależności polaryzacji spontanicznej w funkcji natężenia pola elektrycznego dla ceramiki BTN syntezowanej z prostych tlenków ze względu na wysokie przewodnictwo elektryczne.

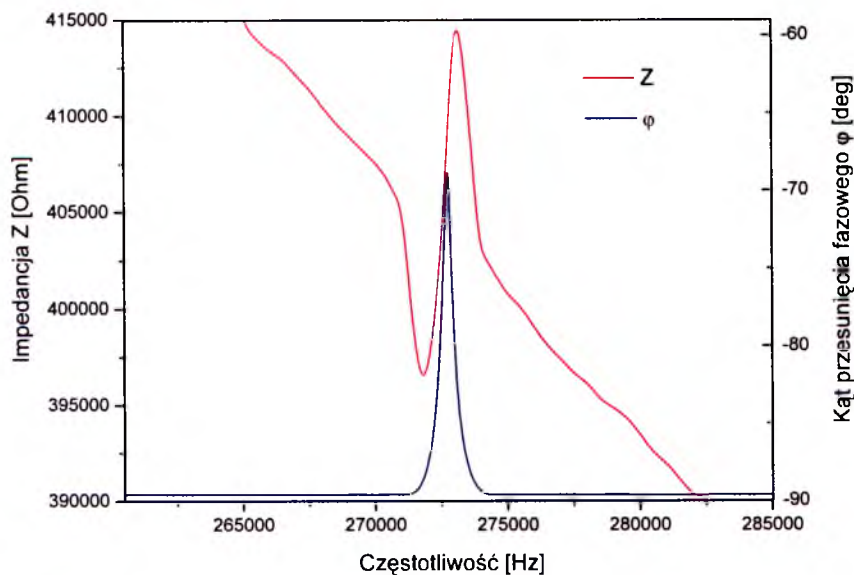


Rys.49. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą swobodnego spiekania dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.50. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanej z tlenków i zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).

Proces polaryzowania ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ zagęszczanej metodą prasowania na gorąco przeprowadzono w następujących warunkach: $E_{pol} = 6 \text{ kV/mm}$; $T_{pol} = 480 \text{ K}$, $t_{pol} = 20 \text{ min.}$. Na rys. 51 przedstawiono zależność impedancji oraz kąta przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości dla spolaryzowanej ceramiki BTN. Zaobserwowano wyraźny rezonans przy częstotliwości 272 040 Hz.



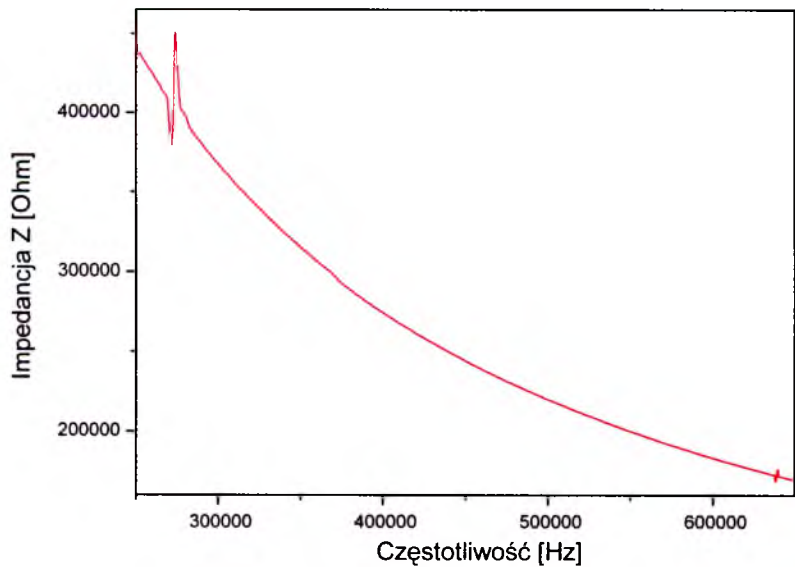
Rys. 51. Widmo częstotliwościowe impedancji (Z) oraz kąta przesunięcia fazowego (φ) dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$.

W tabeli 30 zestawiono parametry piezoelektryczne spolaryzowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$. Współczynnik piezoelektryczny d_{31} i współczynnik sprzężenia elektromechanicznego k_p wykazują dosyć niskie wartości w porównaniu z danymi literaturowymi [64].

Tabela 30
Parametry piezoelektryczne ceramiki BTN.

WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	WARTOŚCI
Współczynnik piezoelektryczny – $d_{31} \times 10^{12} \text{ [C/N]}$	-1,773
Współczynnik piezoelektryczny – $g_{31} \times 10^3 \text{ [Vm/N]}$	-1,497
Współczynnik sprzężenia elektromechanicznego - k_p	0,039
Dobroć mechaniczna - Q_m	30

Badania właściwości piezoelektrycznych ceramiki BTN prowadzono w funkcji temperatury. Pomiarów dokonano w ustabilizowanej temperaturze, co 100 K. Ostatni rezonans zaobserwowano w temperaturze 873 K (rys.52). Zmiany wartości parametrów piezoelektrycznych wraz ze wzrostem temperatury przedstawiono w tabeli 31. Zaobserwowano wzrost parametrów d_{31} i g_{31} do temperatury 673 K, a następnie ich spadek wraz z wzrastającą temperaturą. Powyżej 873 K efekt piezoelektryczny ceramiki BTN zanika.



Rys. 52. Zależność impedancji (Z) od częstotliwości (φ) dla ceramiki BTN w temperaturze 873 K.

Tabela 31

Zestawienie wartości parametrów piezoelektrycznych ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ze wzrostem temperatury.

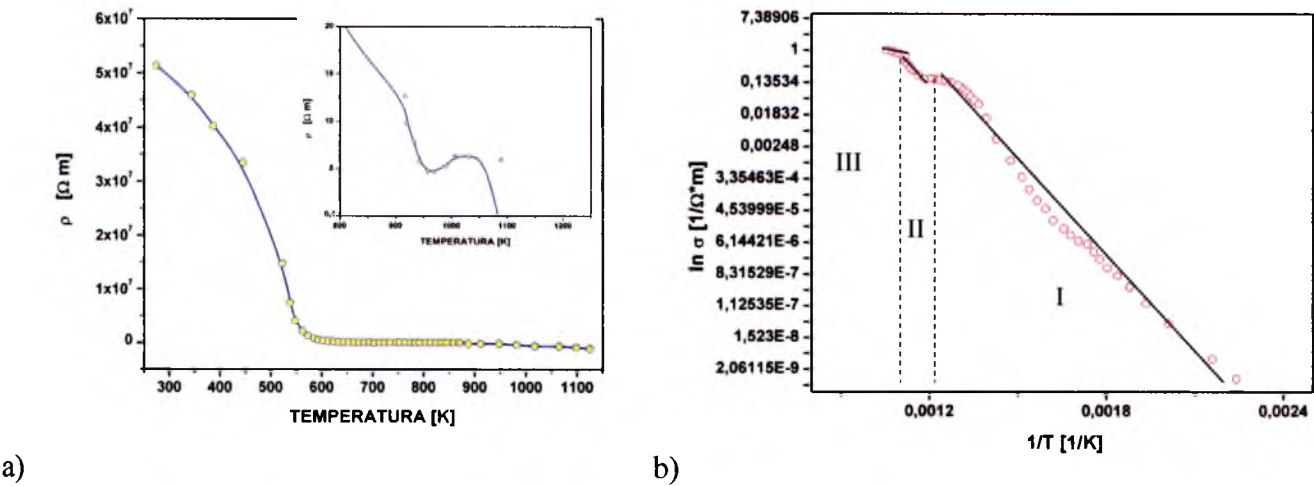
TEMPERATURA [K]	$d_{31} \times 10^{12}$ [C/N]	$g_{31} \times 10^3$ [Vm/N]	k_p	Q_m
373	-1,031	-0,871	0,023	95
473	-1,024	-0,864	0,022	96
573	-1,063	-0,897	0,023	97
673	-1,095	-0,925	0,022	102
773	-0,933	-0,788	0,019	174
873	-0,852	-0,719	0,017	272

W ceramice $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanej z tlenków wyznaczono wartości oporności w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze Curie (rys.53.a). Zależność przewodnictwa elektrycznego (rys.53.b) pozwoliła określić wartości energii aktywacji, której zestawiono w tabeli 32. Z nachylenia trzech krzywych (I – poniżej 900 K, II - od 900 K do 1100, III- powyżej 1100 K) wyliczono energię aktywacji dla ceramiki BTN.

Tabela 32

Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki BTN.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [Ω·m]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	$T_{RT}=293K$	52×10^{-7}	I - 0,849
	$T_I=960K$	$0,012 \times 10^{-3}$	II - 1,805
	$T_2=1100K$	$0,008 \times 10^{-3}$	III - 2,022



Rys.53. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki BTN otrzymanej z prostych tlenków.

3.4.2.2. BTN syntezowane z mieszaniny BLPO

Struktura krystaliczna

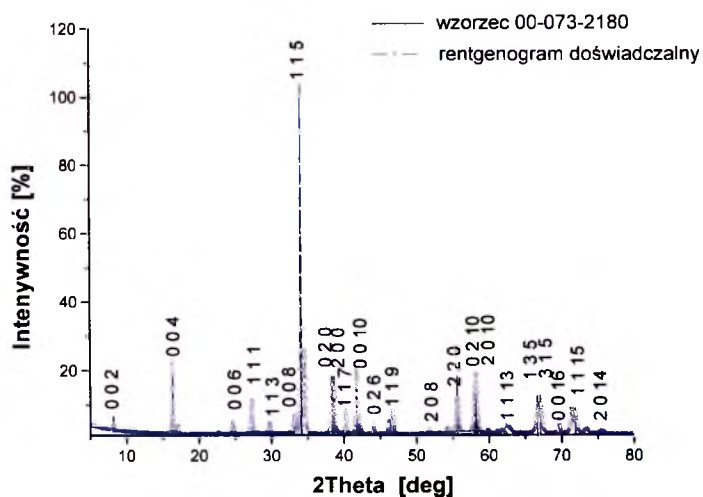
Strukturę $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanego z roztworów BLPO określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Zbadano również strukturę substratów użytych do syntezy BTN tzn.: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$) oraz $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$). $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ wykazuje strukturę rombowa, o grupie przestrzennej - $Pccn$, z parametrami sieciowymi: $a_0=0,5397$ nm.; $b_0=0,5447$ nm; $c_0=2,5149$ nm zgodnie ze wzorcem 073-2180 (rys.54.a). $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ również reprezentuje strukturę rombowa o grupie przestrzennej $B2ab$ i wartościach stałych sieciowych: $a_0=0,5448$ nm.; $b_0=0,5411$ nm; $c_0=3,2830$ nm zgodnie ze wzorcem 01-072-1019 (rys.54.b).

Dyfraktogram rentgenowski ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (rys. 54.c) jest adekwatny do wzorca 031-0202 (podobnie jak dla BTN syntezowanego z tlenków) o wymiarach komórki elementarnej: $a_0=0,5400$ nm.; $b_0=0,5440$ nm; $c_0=2,9050$ nm (tabela 33). Zauważono spadek gęstości rentgenowskiej wraz ze wzrostem ilości warstw perowskitowych m w BLPO. Jednocześnie zauważono, iż parametr komórki elementarnej dla ceramiki BTN c_0 przyjmuje wartości pośrednie w stosunku, do BLPO.

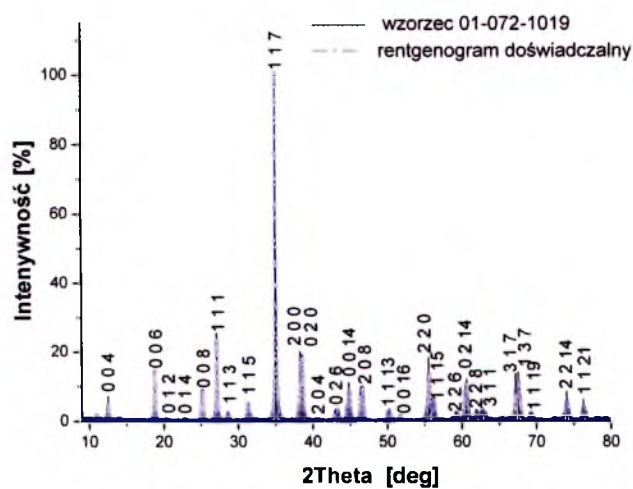
Tabela 33

Porównanie parametrów komórki elementarnej wzorcowych z doświadczalnymi dla ceramiki $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$) i $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($\langle m \rangle=2,5$).

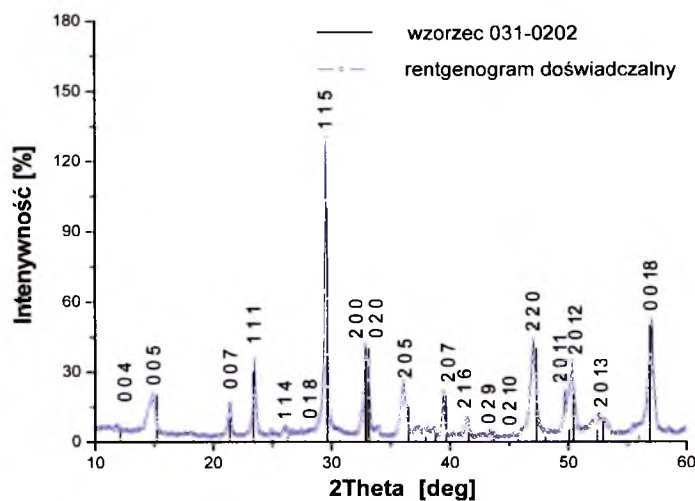
MATERIAŁ BADAŃ <i>Struktura</i> w 293 K	STAŁE SIECIOWE	DANE WZORCOWE [nm]	DANE EKSPERY- MENTALNE [nm]	GĘSTOŚĆ RENTGE- NOWSKA [g/cm ³]	OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ [nm ³]
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ $m = 2$ rombowa	a_0	0,5405	0,5397	8,25	0,7393
	b_0	0,5420	0,5447		
	c_0	2,5110	2,5419		
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $m = 3$ rombowa	a_0	0,5448	0,5448	8,09	0,8545
	b_0	0,5411	0,5404		
	c_0	3,2830	3,2875		
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ $m = 2,5$ rombowa	a_0	0,5400	0,5423	8,18	0,8115
	b_0	0,5440	0,5418		
	c_0	2,9050	2,9079		



a)



b)



c)

Rys.54. Rentgenogram dla ceramiki: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$) (a) , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) (b),
BTN o $m = 2,5$ syntezowanej z mieszaniny *BLPO* ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) (c).

Mikrostruktura

Na rysunku 55 przedstawiono zdjęcia SEM mikrostruktury substratów: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (rys. 55.a,b.) oraz $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (rys. 55.c,d.). Widoczna jest typowa, płytkowata mikrostruktura roztworów stałych *BLPO*. Podobny układ ziaren zaobserwowano również w ceramice $\text{Bi}_4\text{Ti}_7\text{NbO}_{21}$ (BTN). (rys. 55.e).

Poprawienie jakości mikrostruktury ceramiki BTN widoczne jest na obrazach mikrostrukturalnych próbek zagęszczanych metodą prasowania na gorąco w stosunku do próbek spiekanych swobodnie (rys. 57 a, b, c, d, e, f). Wielkość ziaren w zależności od metody zagęszczania przedstawiono w tabeli 34 wraz z gęstością rzeczywistą badanych próbek ceramicznych.

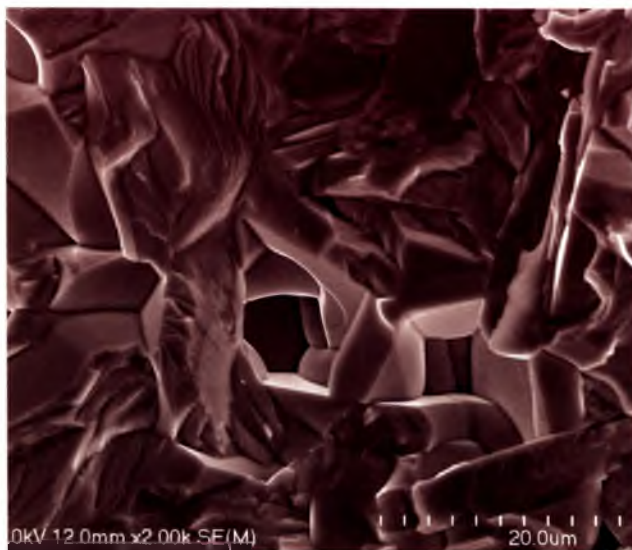
Tabela 34

Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki BTN.

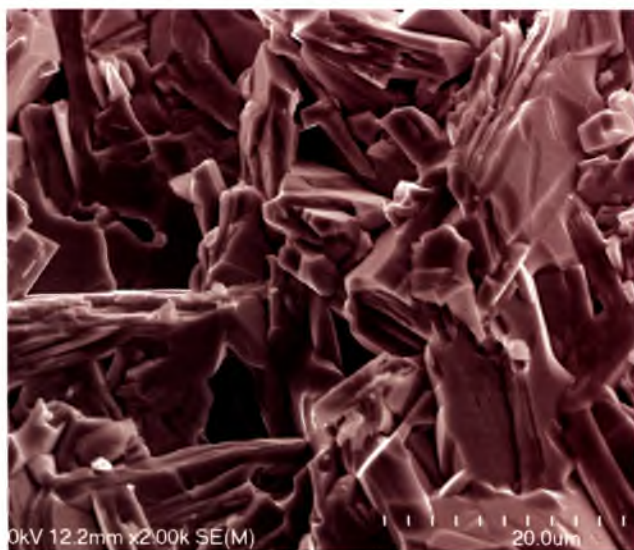
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKSPERYMENTALNA [g/cm^3]	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]
SWOBODNE SPIEKANIE	8-10	7,93	88,12
PRASOWANIE NA GORĄCO	3-5	7,98	89,77

Skład chemiczny

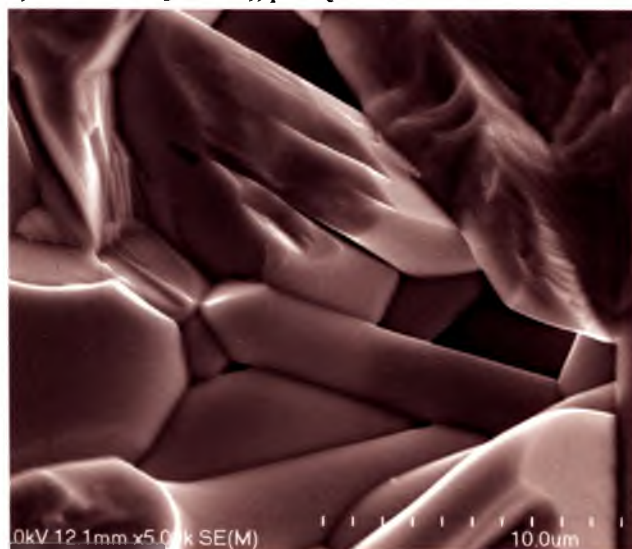
Analiza składu chemicznego EDS została wykonana zarówno dla ceramicznych BTN ($m=2,5$) (rys.58) jak i dla substratów: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$) oraz $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$) (rys.56). W tabeli 35 i 36 zebrano stosunek procentowy tlenków wchodzących w skład *BLPO* użytych do syntezy BTN oraz badanego związku BTN (tabela 37) z podziałem według metody zagęszczania. Wykazano, że zarówno BTN jak i substraty wykazywały zgodność jakościową i ilościową pierwiastków w stosunku do proporcji dobranych doświadczalnie.



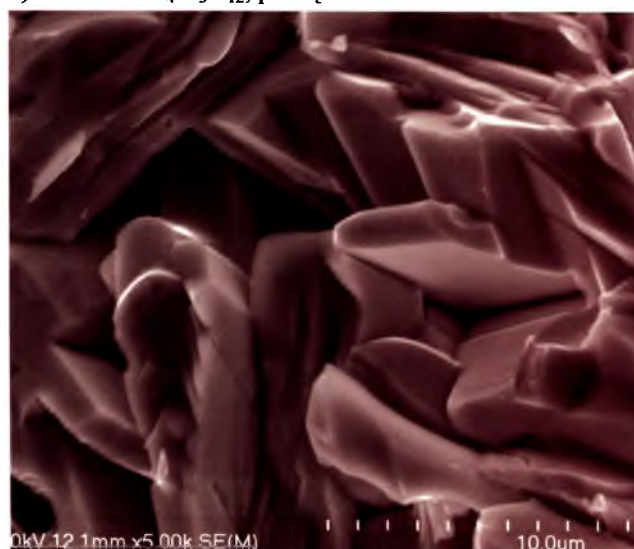
a) ceramika $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$; powiększenie x 2 000



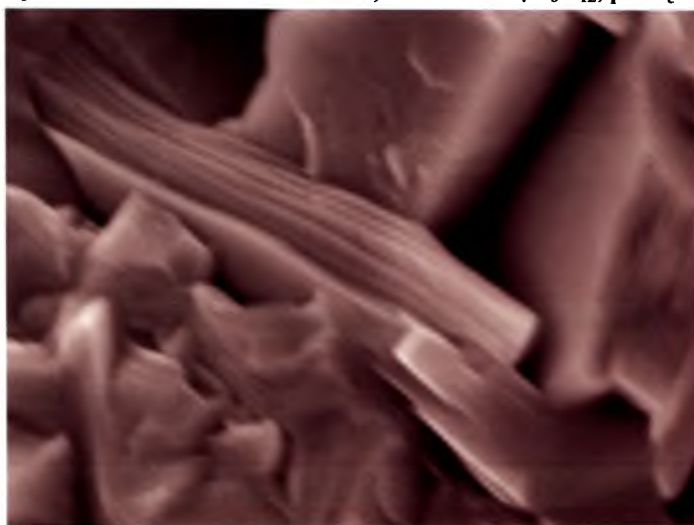
c) ceramika $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; powiększenie x 2 000



b) ceramika $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$; powiększenie x 5 000

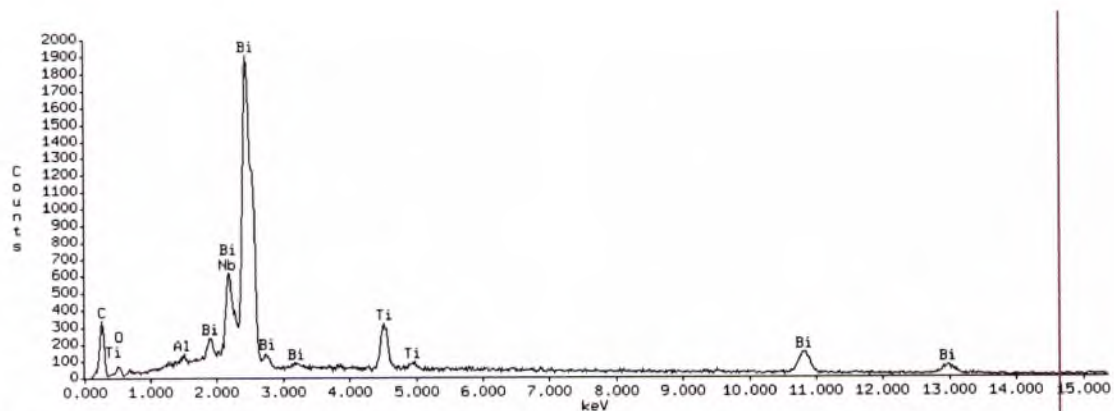


d) ceramika $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; powiększenie x 5 000

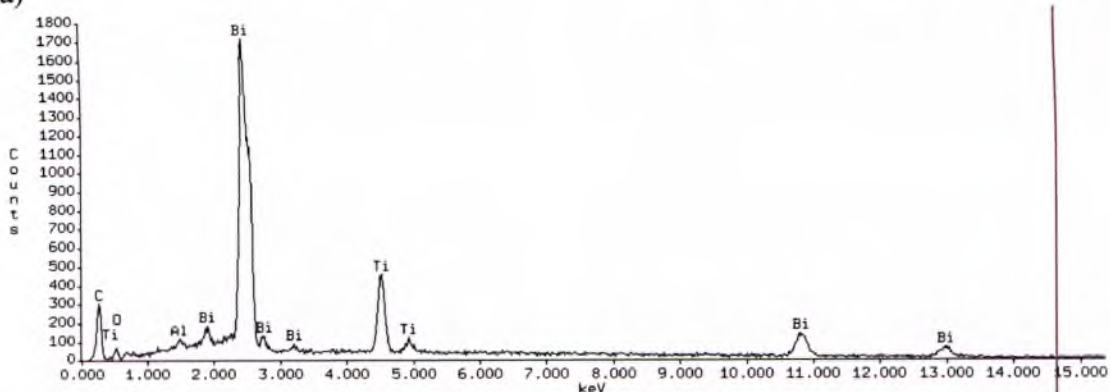


e) ceramika $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ zsyntezowana z roztworów: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; powiększenie x 5 000

Rys.55. Mikrostruktura przełamów ceramiki o warstwowej strukturze typu Aurivilliusa otrzymanej metodą spiekania swobodnego z: $m=2$ (a, b); $m=3$ (c, d); $m=2,5$ (e).



a)



b)

Rys. 56. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ (a), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b).

Tabela 35

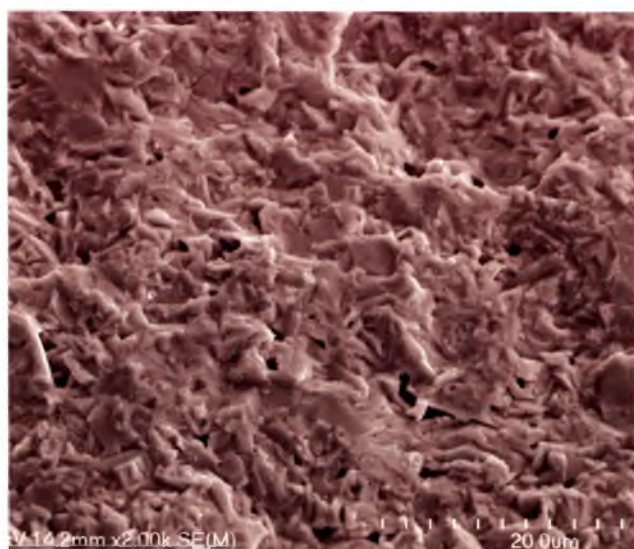
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$.

TLENKI	CERAMIKA $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi_2O_3	77,11 % \pm 3,53 %	76,66 %
TiO_2	8,54% \pm 0,14 %	8,76 %
Nb_2O_5	14,35% \pm 0,27 %	14,58 %

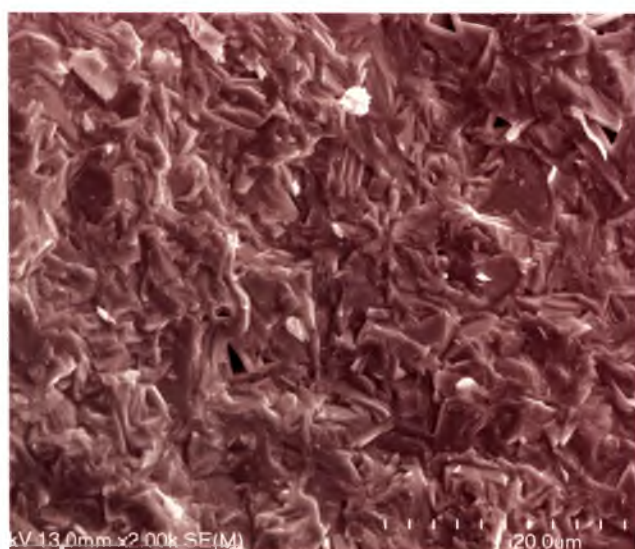
Tabela 36

Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

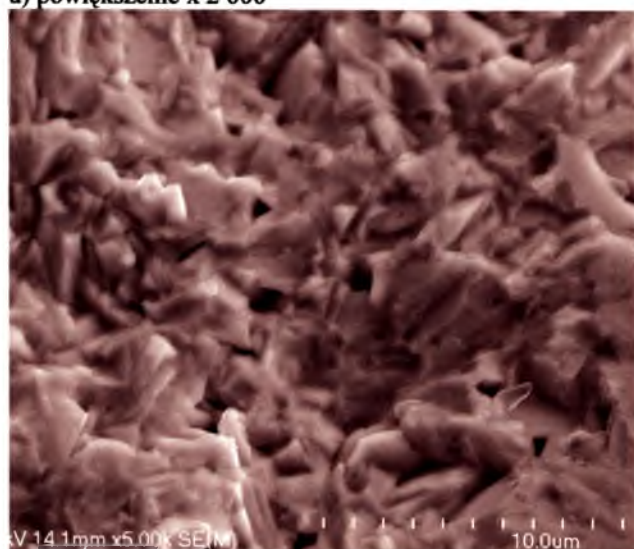
TLENKI	CERAMIKA $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi_2O_3	80,07 % \pm 2,88 %	79,54 %
TiO_2	19,93 % \pm 0,39 %	20,46 %



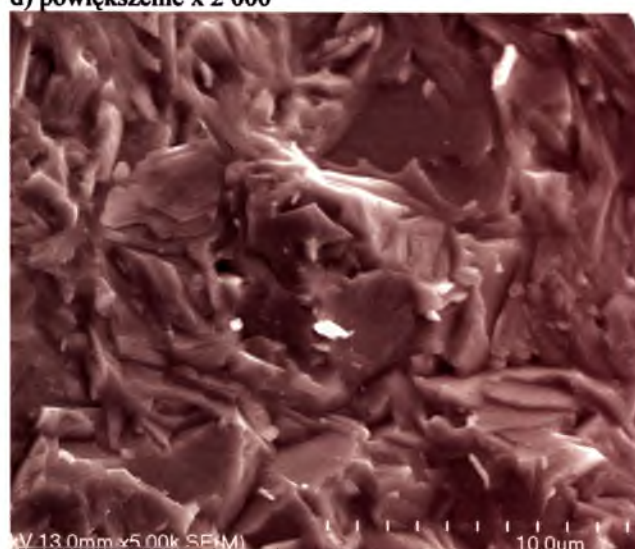
a) powiększenie x 2 000



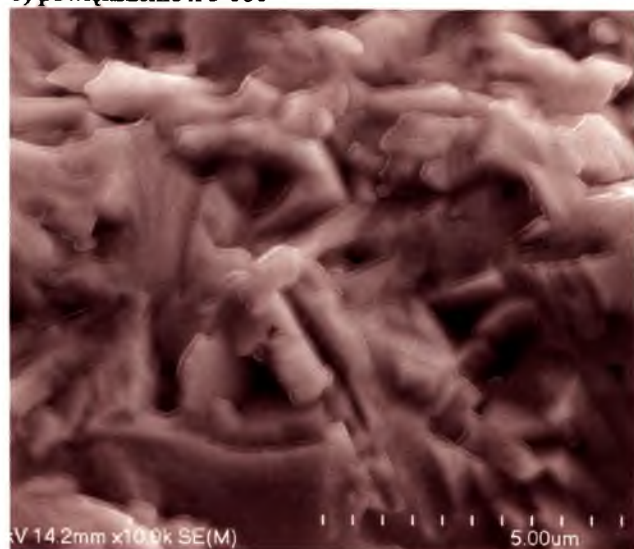
d) powiększenie x 2 000



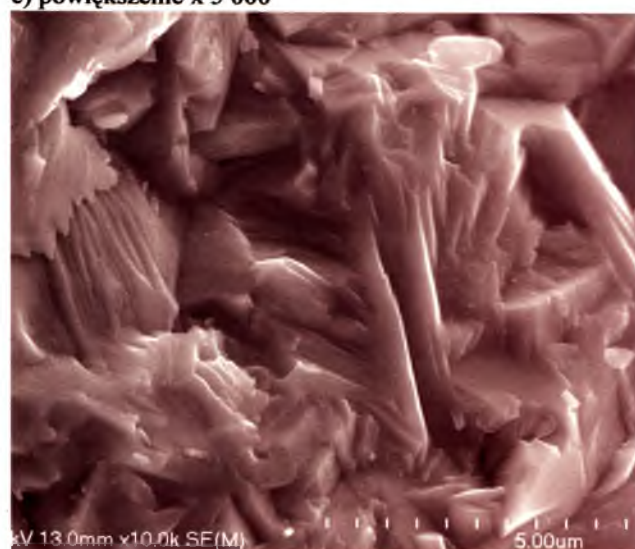
b) powiększenie x 5 000



e) powiększenie x 5 000

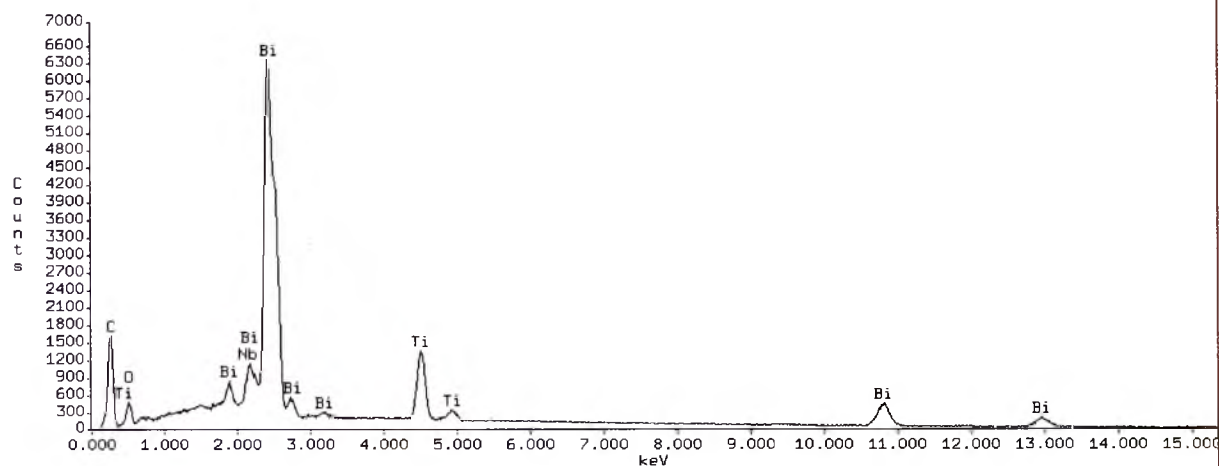


c) powiększenie x 10 000

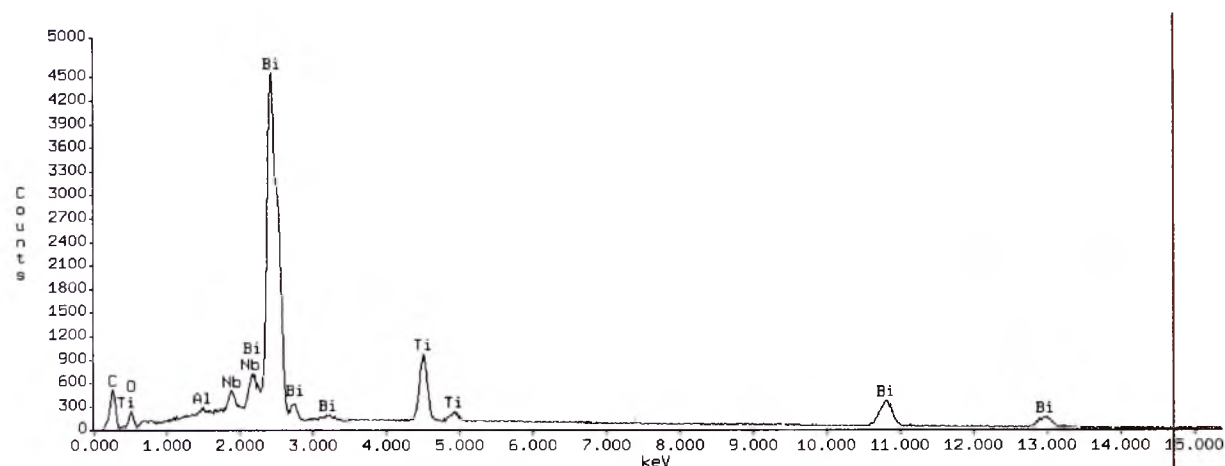


f) powiększenie x 10 000

Rys.57. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO* metodą swobodnego spiekania (a, b, c) i prasowania na gorąco (d, e, f).



a)



b)

Rys.58. Widmo pierwiastków tworzących ceramikę $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ wytworzoną z roztworów stałych *BLPO* i zagęszczaną metodą swobodnego spiekania (a) i prasowania na gorąco (b).

Tabela 37

Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO*.

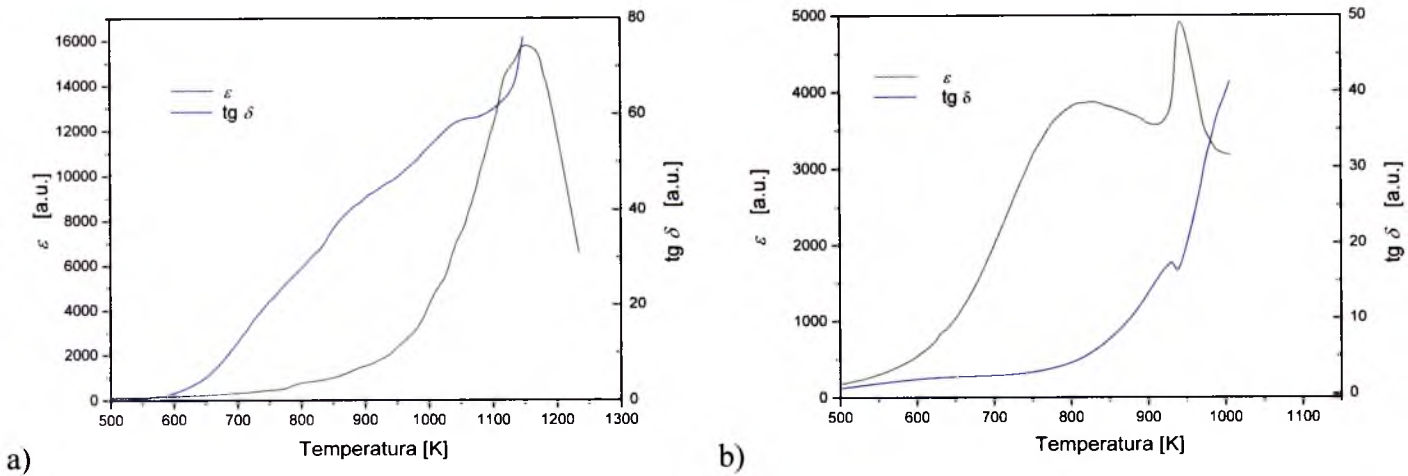
TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE
Bi_2O_3	78,37 % ± 2,81 %	78,11 % ± 2,58 %	78,28 %
TiO_2	15,87 % ± 0,36 %	15,79 % ± 0,18 %	15,34 %
Nb_2O_5	5,76 % ± 0,23 %	6,10 % ± 0,16 %	6,38 %

Właściwości dielektryczne

Ceramika $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (BTN) o $m=2,5$ zsyntezowana z roztworów *BLPO* została poddana badaniom dielektrycznym. Temperaturowa zależność przenikalności elektrycznej charakteryzuje się występowaniem dwóch anomalii: pierwszej w temperaturze $T_1=932$ K i drugiej w $T_2=1105$ K (przy częstotliwości pomiarowej 1 MHz) (Rys. 60.a, 61.a). Równocześnie w tych temperaturach zaobserwowano duży wzrost strat dielektrycznych. Ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego wartości ϵ i $\text{tg } \delta$ znacznie malały (Rys.60.b i 61.b.). Na rysunkach 59.a. i 59.b. przedstawiono zależności ϵ i $\text{tg } \delta$ dla ceramicznych substratów z $m=2$ i $m=3$. Porównanie parametrów dielektrycznych ceramicznych substratów i produktu przedstawiono w tabeli 38.

Tabela 38
Zestawienie parametrów dielektrycznych roztworów *BLPO* użytych do syntezy BTN.

MATERIAŁ	m	T_C [K]	ϵ_{RT}	$\text{tg } \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$\text{tg } \delta_{TC}$
$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	2	1170	106	0,01	15300	61,87
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	940	160	0,001	4992	16,34
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	2,5	T_1 -932; T_2 -1105	190	0,01	ϵ_{T1} -1170; ϵ_{T2} -2091	1,80; 16



Rys.59. Temperaturowe zmiany względnej przenikalności elektrycznej $\epsilon(T)$ oraz tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki: $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$) (a), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) (b).

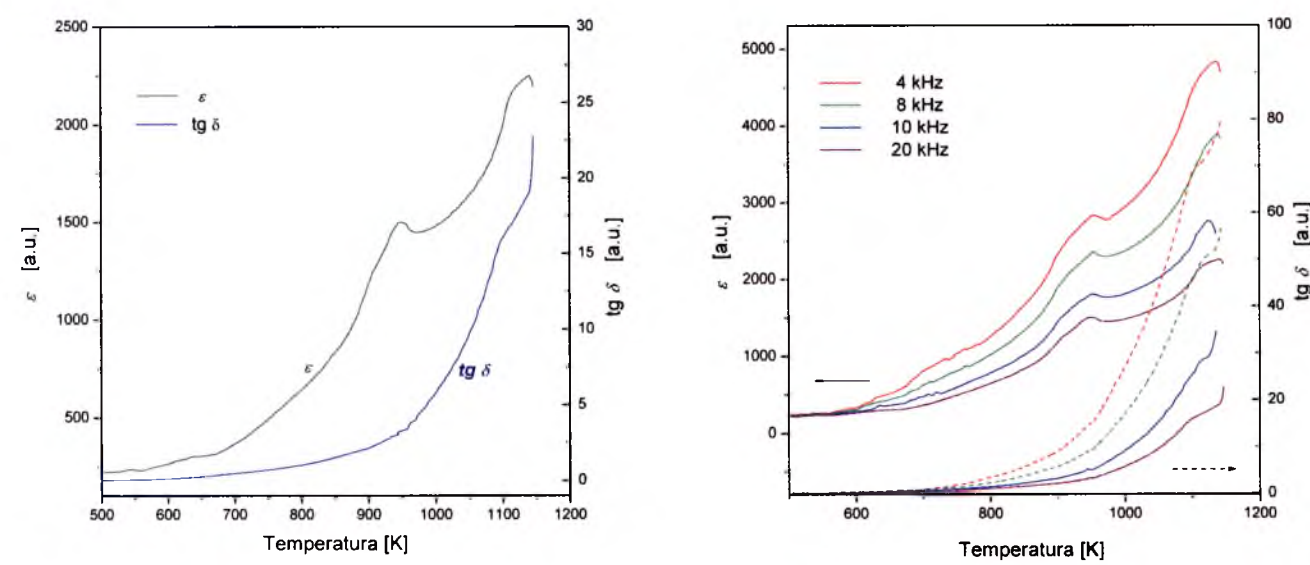
Wartości parametrów dielektrycznych ceramiki BTN przy różnych częstotliwościach pomiarowych zestawiono w tabeli 39, z podziałem według metody zagęszczania. Dla

ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanej z roztworów stałych *BLPO* nie udało się uzyskać pętli histerezy ferroelektrycznej.

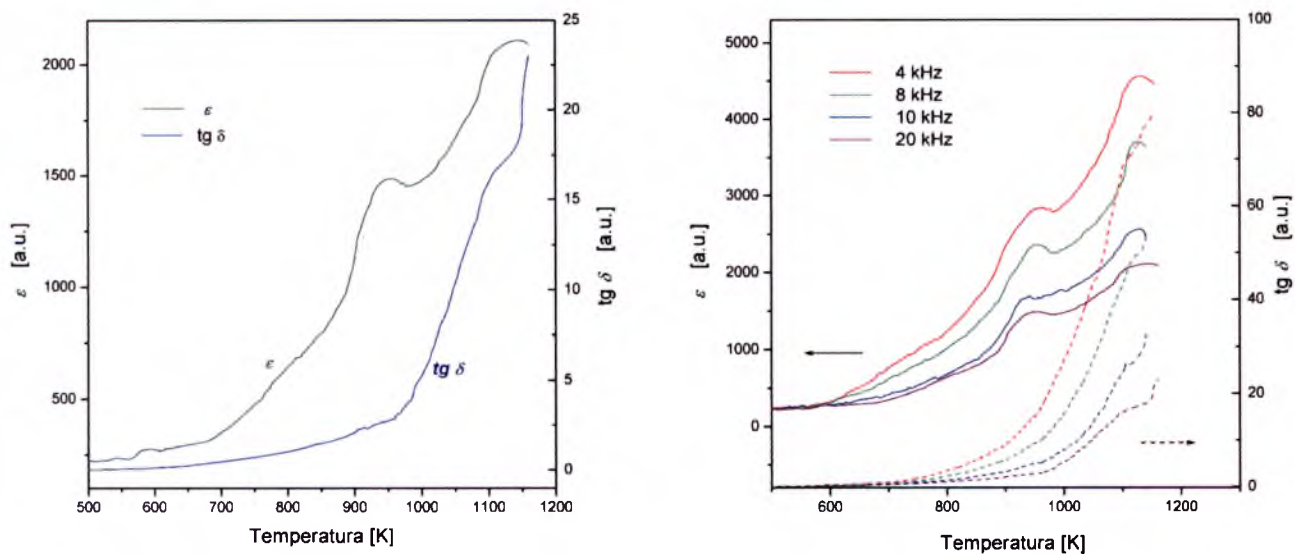
Tabela 39

Wartości przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej i temperaturze Curie dla ceramiki BTN.

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ [kHz]	$T_1; T_2$ [K]	ϵ_{RT}	$\text{tg } \delta_{RT}$	$\epsilon_{T1}; \epsilon_{T2}$	$\text{tg } \delta_{T1};$ $\text{tg } \delta_{T2}$
SWOBODNE SPIEKANIE	4	952; 1134	196	0,02	2825; 4844	14; 70
	8	950; 1130	195	0,02	2361; 3787	10; 50
	10	948; 1123	193	0,01	1811; 2785	6; 28
	20	945; 1133	192	0,01	1492; 2253	3; 19
	1000	940; 1130	190	0,01	1476; 2234	2; 16
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	946; 1128	195	0,02	2801; 4556	18; 71
	8	941; 1121	193	0,02	2358; 3706	9; 48
	10	930; 1119	191	0,01	1650; 2572	6; 25
	20	935; 1111	190	0,01	1452; 2098	2; 17
	1000	932; 1105	186	0,005	1446; 2001	1,8;15

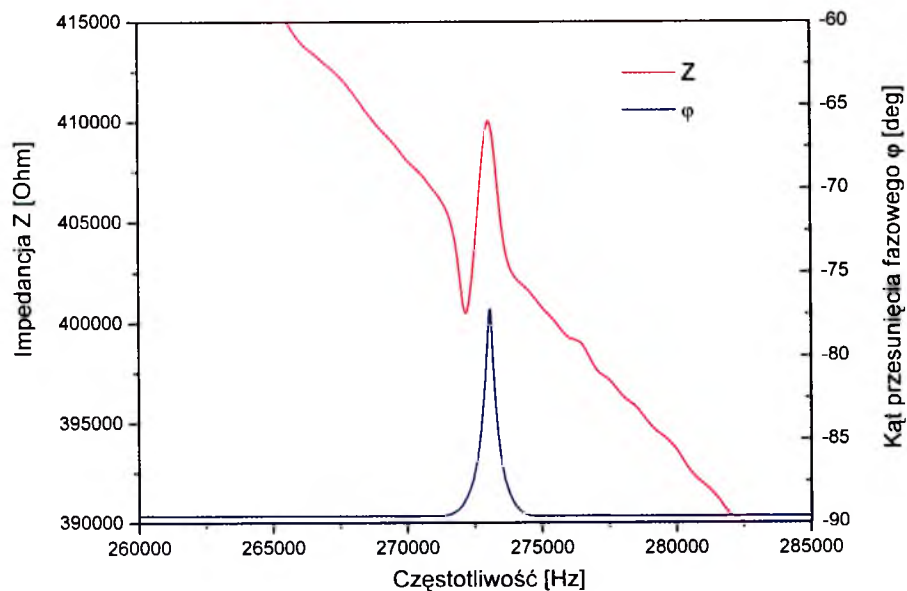


Rys.60. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą swobodnego spiekania dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.61. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku częstotliwości pomiarowych (b).

Ceramikę $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowaną z roztworów *BLPO* poddano procesowi polaryzowania w następujących warunkach: $E_{pol} = 6 \text{ kV/mm}$; $T_{pol} = 490 \text{ K}$, $t_{pol} = 30 \text{ min.}$. W wyniku badania impedancji i kąta przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości otrzymano widmo rezonansowe BTN, które przedstawiono na rys.62. Rezonans zaobserwowano dla częstotliwości rzędu $271\,250 \text{ Hz}$, a wraz z nim dużą zmianę kąta przesunięcia fazowego.



Rys. 62. Widmo częstotliwościowe impedancji (Z) oraz kąt przesunięcia fazowego (φ) dla ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ otrzymanej z roztworów *BLPO*.

Tabela 40 przedstawia parametry piezoelektryczne spolaryzowanej ceramiki $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$.

Tabela 40
Parametry piezoelektryczne ceramiki BTN.

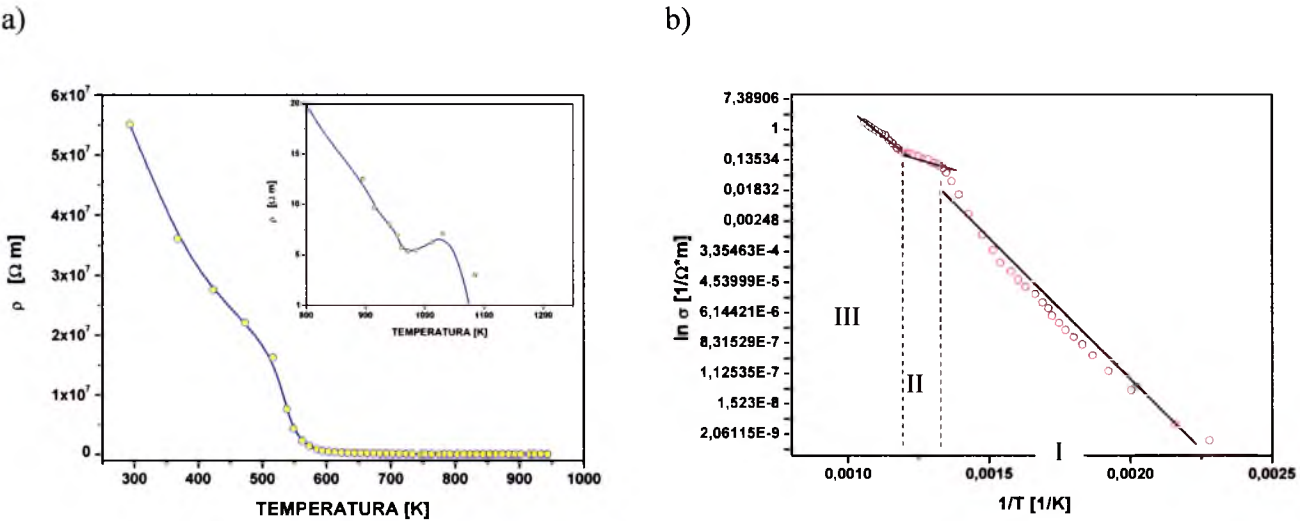
WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	WARTOŚCI
Współczynnik piezoelektryczny – $d_{31} \times 10^{-12} \text{ [C/N]}$	-1,812
Współczynnik piezoelektryczny – $g_{31} \times 10^{-3} \text{ [Vm/N]}$	-1,509
Współczynnik sprzężenia elektromechanicznego - k_p	0,042
Dobroć mechaniczna - Q_m	42

Wyznaczono wartość oporności właściwej w ceramice $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ syntezowanej z mieszaniny roztworów stałych *BLPO* (rys.63.a). Obliczono wartość przewodnictwa elektrycznego (rys.63.b), na podstawie, czego wyznaczono trzy linie o różnym nachyleniu, które posłużyły do wyliczenia energii aktywacji (tabela 41).

Tabela 41

Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki BTN.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [$\Omega\cdot\text{m}$]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	$T_{RT}=293\text{K}$	46×10^5	I - 0,811
	$T_1=960\text{K}$	$0,009 \times 10^2$	II - 1,789
	$T_2=1100\text{K}$	$0,006 \times 10^2$	III - 2,223



Rys.63. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki BTN otrzymanej z roztworów stałych *BLPO*.

3.4.2.3. Podsumowanie badań $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($\langle m \rangle = 2,5$)

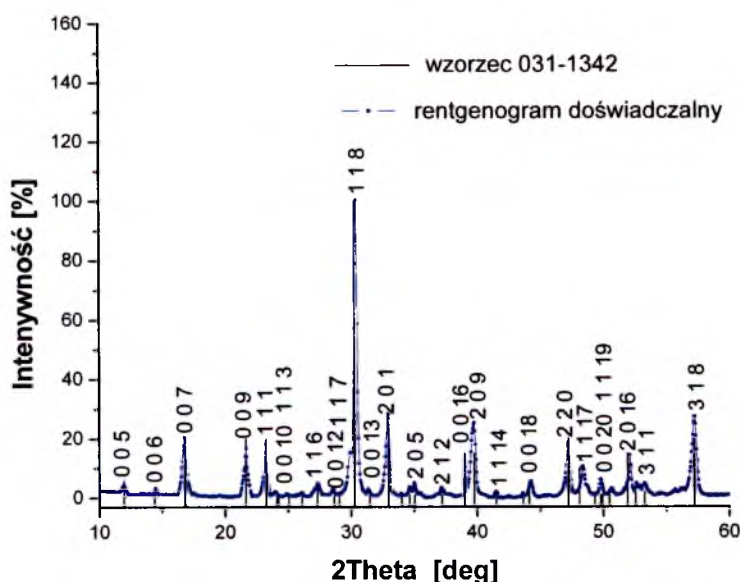
Opracowana technologia otrzymywania BTN (jednoetapowo i dwuetapowo) pozwoliła na otrzymanie jednoskładnikowego roztworu stałego. Mikrostruktura BTN syntetyzowanego z tlenków i z *BLPO* charakteryzowała się budową w formie płaskich płytek narastających na siebie. Podobnie jak wszystkie dotąd poznane *M-BLPO* o $m=2,5$ również BTN wykazywał istnienie dwóch anomalii na temperaturowej krzywej przenikalności elektrycznej. Inni autorzy wskazują, iż pierwsze maksimum w okolicy 950 K nie odpowiada przemianie ferroelektryk-paraelektryk, ponieważ dopiero powyżej 1130 K zanika struktura domenowa i BTN przechodzi do układu o symetrii tetragonalnej [66, 67]. Ceramika BTN syntetyzowana z roztworów stałych *BLPO* wykazywała wyższe wartości przenikalności elektrycznej w porównaniu z BTN syntetyzowanym z tlenków, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i powyżej jej. Również bez względu na sposób syntezy BTN wykazywał wyraźną zależność przenikalności elektrycznej od częstotliwości pola pomiarowego. Następowало wyraźne przesuwanie się maksimum na $\epsilon(T)$ w stronę wyższych temperatur. W pobliżu temperatury maksimum na krzywej $\epsilon(T)$, zauważono także charakterystyczne zmiany na krzywej $\ln\sigma(1/T)$. Ceramika BTN wykazywała właściwości piezoelektryczne. Dla BTN syntetyzowanego z tlenków utrzymano stan spolaryzowania do temperatury 873 K.

3.4.3. Właściwości ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\langle m \rangle = 3,5$)

3.4.3.1. SBT syntezowane z prostych tlenków

Struktura krystaliczna

Strukturę krystaliczną ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (SBT) badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dane eksperymentalne pokrywają się z danymi zaczerpniętymi ze wzorca z kartoteki ICDD 031-1342 (rys.64.).



Rys. 64. Rentgenogram dla ceramiki SBT o $m = 3,5$ syntezowanej z mieszaniny prostych tlenków.

$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ opisano w układzie tetragonalnym o wartościach parametrów komórki elementarnej: $a_0 = 0,5440$ nm; $b_0 = 0,5440$ nm; $c_0 = 3,6900$ nm. Korzystając z oprogramowania *Unit Cell* wyliczono z otrzymanego rentgenogramu stałe sieciowe, które zestawiono z danymi wzorcowymi w tabeli 42.

Tabela 42

Porównanie parametrów komórki elementarnej wzorcowych z doświadczalnymi.

STAŁE SIECIOWE	DANE WZORCOWE	DANE EKSPERYMENTALNE	GĘSTOŚĆ RENTGENOWSKA	OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ
	[nm]	[nm]	[g/cm ³]	[nm ³]
a_0	0,5440	0,5411	7,74	1,0914
b_0	0,5440	0,5411		
c_0	3,6900	3,6854		

Mikrostruktura ceramiki

Próbki ceramiczne $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ poddano badaniom mikrostrukturalnym. Analizę taką wykonano zarówno na próbkach zagęszczanych metodą swobodnego spiekania jak również dla próbek spiekanych pod ciśnieniem. Na rysunku 65 (a,b,c,d,e,f) przedstawiono obrazy mikroskopowe SEM przełamów ceramiki SBT. Wszystkie zdjęcia przedstawiają ziarna w formie narastających płytek (rys.65.c,f). Ziarna ceramiki SBT zagęszczanej metodą prasowania na gorąco wykazywały większe upakowanie i mniejsze rozmiary (tabela 43).

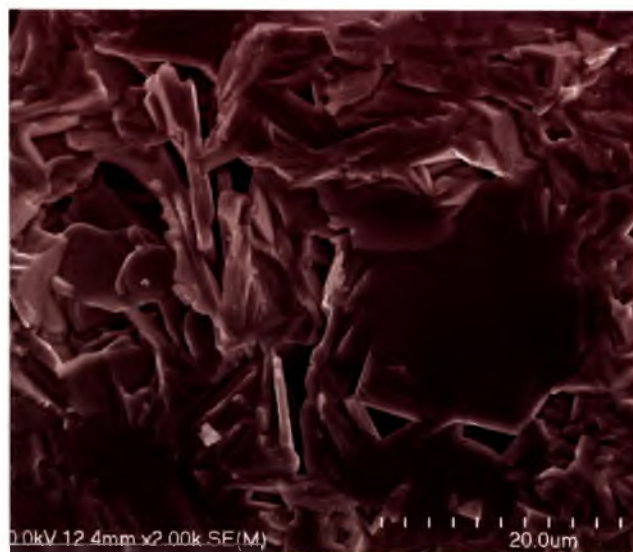
Tabela 43

Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki SBT.

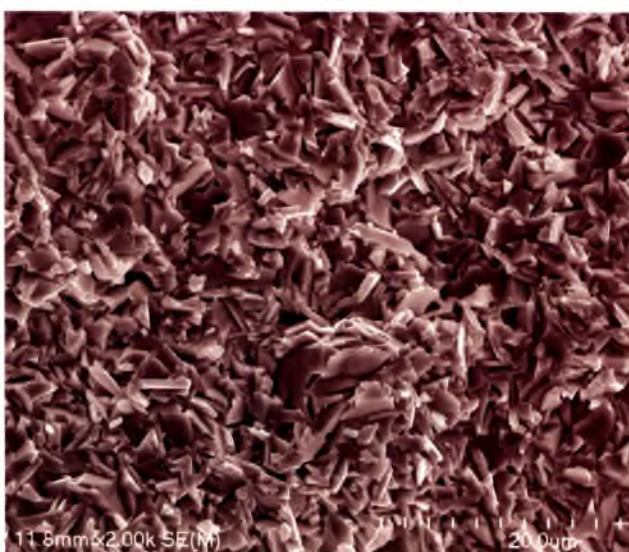
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKSPERYMENTALNA [g/cm ³]	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]
SWOBODNE SPIEKANIE	5-8	7,03	90,83
PRASOWANIE NA GORĄCO	2-5	7,38	95,30

Skład chemiczny

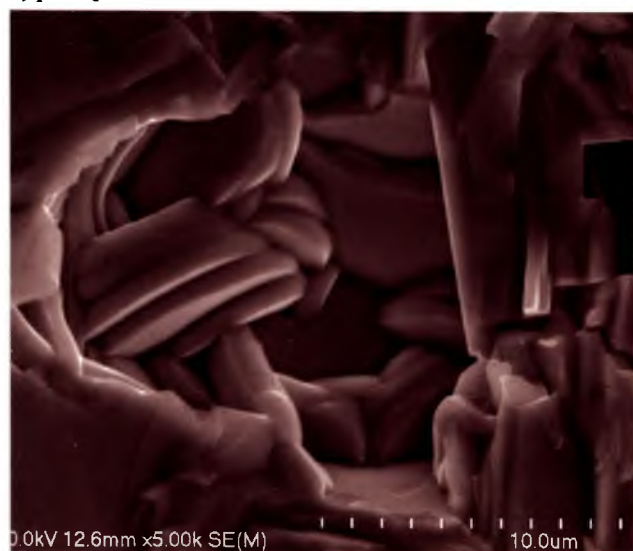
Ceramikę SBT poddano również badaniu składu chemicznego metodą EDS. Wyniki tej analizy przedstawiono na rys. 66.a. (próbki spiekane swobodnie), rys 66.b. (próbki prasowane na gorąco), a zawartość procentową pierwiastków zestawiono z danymi obliczeniowymi w tabeli 44.



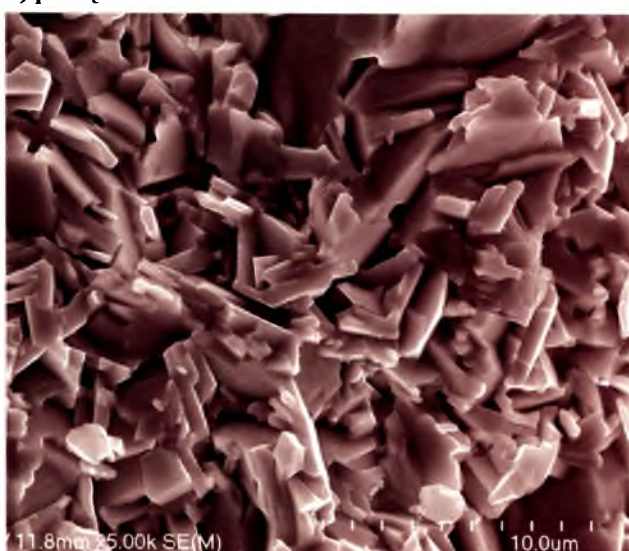
a) powiększenie x 2 000



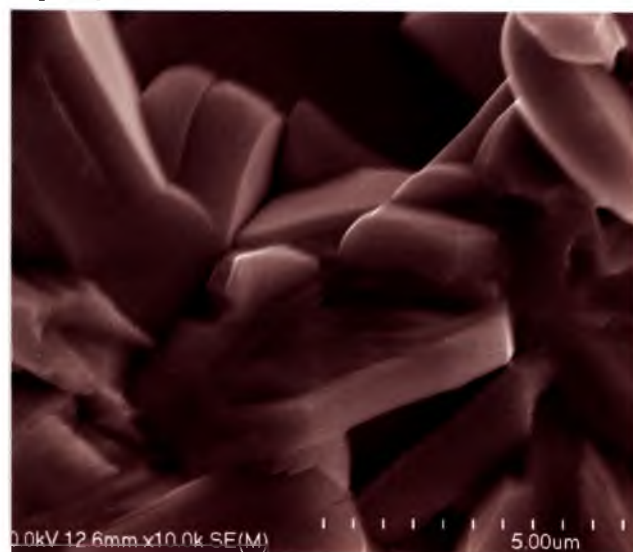
d) powiększenie x 2 000



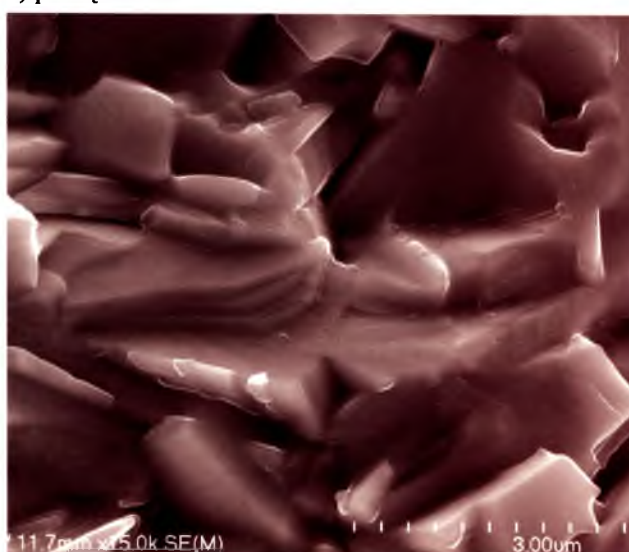
b) powiększenie x 5 000



e) powiększenie x 5 000

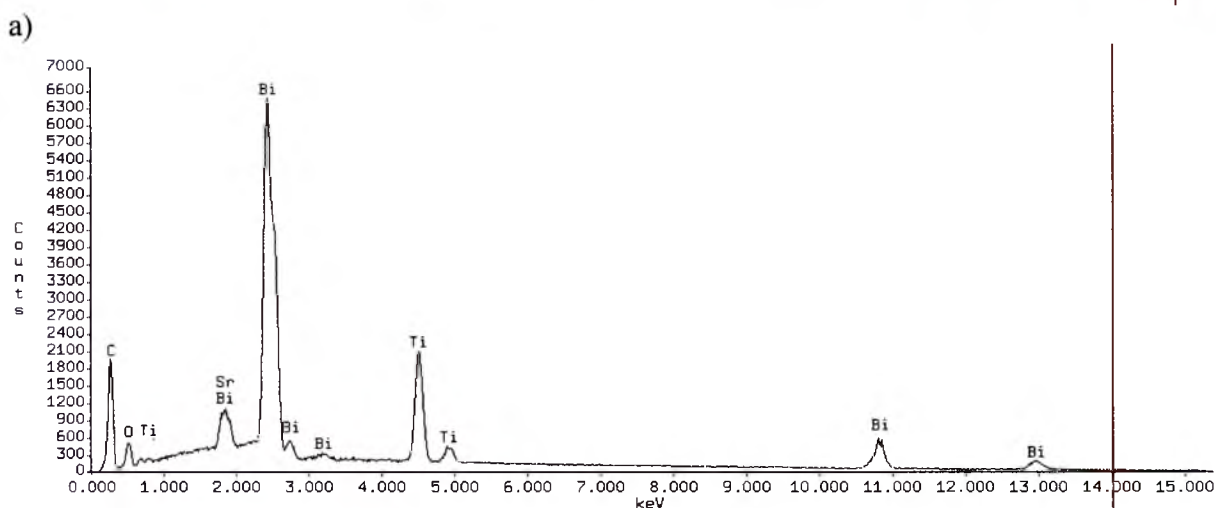
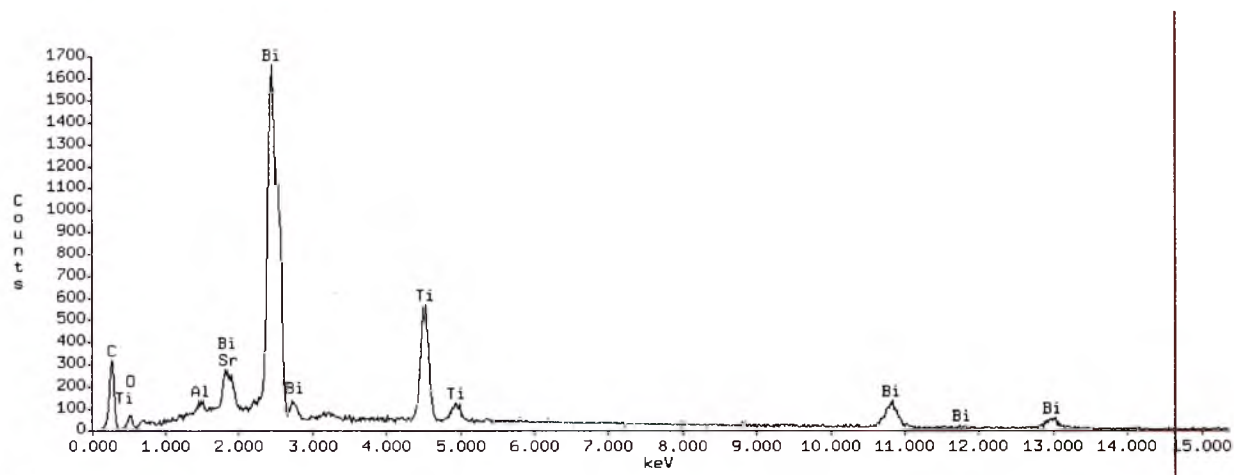


c) powiększenie x 10 000



f) powiększenie x 15 000

Rys.65. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ otrzymanej z tlenków metodą swobodnego spiekania (a, b, c) i prasowania na gorąco (d, e, f).



Rys.66. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę SrBi₈Ti₇O₂₇ wytworzoną z tlenków i zagęszczaną metodą swobodnego spiekania (a) i prasowania na gorąco (b).

Tabela 44
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki SrBi₈Ti₇O₂₇ otrzymanej z tlenków.

TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE
Bi ₂ O ₃	72,73 % ± 2,88 %	73,82 % ± 3,11 %	73,77 %
TiO ₂	22,93 % ± 0,33 %	21,95 % ± 0,11 %	22,13 %
SrO	4,34 % ± 0,18 %	4,23 % ± 0,21 %	4,10 %

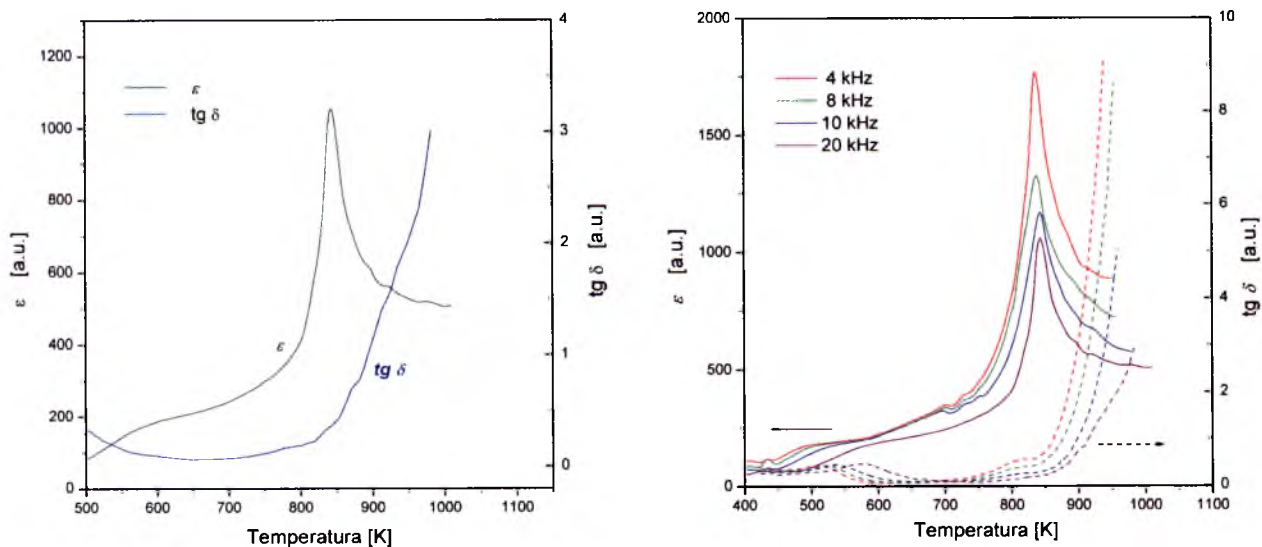
Właściwości ferroelektryczne próbek ceramicznych $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ potwierdzono na podstawie temperaturowych zależności przenikalności elektrycznej ϵ i tangensa kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta$ (rys.67,68). Maksimum przenikalności elektrycznej przypada na zakres temperatur 830-870 K w zależności od częstotliwości pola pomiarowego (tabela 45). Wzrost częstotliwości pola pomiarowego powodował podwyższenie temperatury przemiany fazowej o kilka kelwinów (rys.67.b,68.b). Wartość tangensa kąta strat dielektrycznych wzrasta w sposób typowy dla dielektrycznych ferroelektryków od wartości 0,001 w temperaturze pokojowej T_{RT} do około 0,3 w temperaturze Curie T_C (dla $f=1$ MHz).

Tabela 45

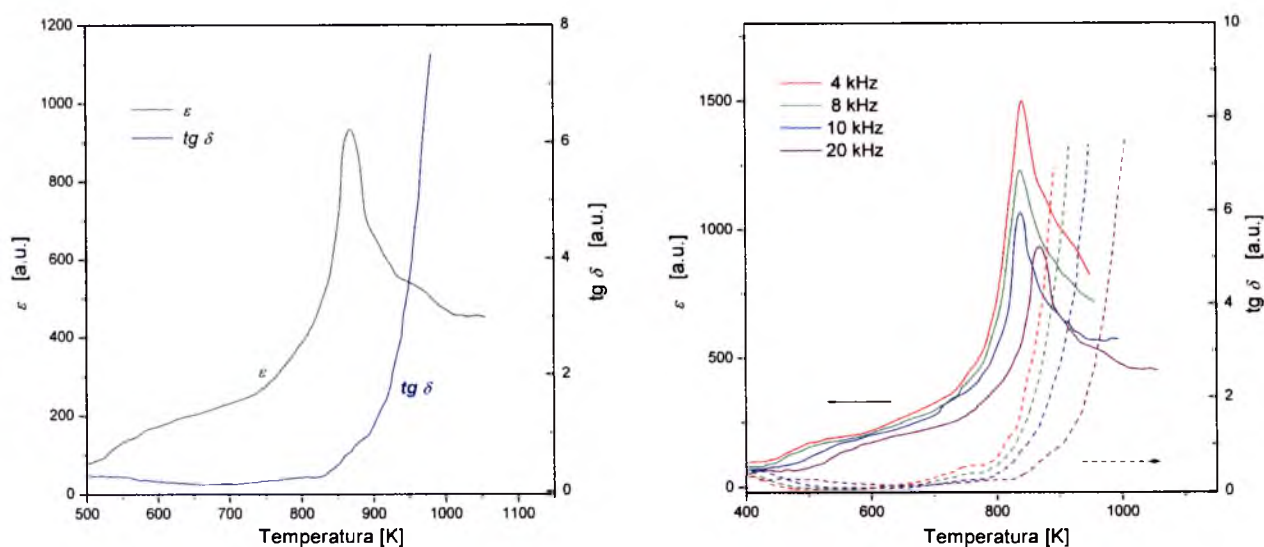
Wartości przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej i temperaturze Curie dla ceramiki SBT.

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ [kHz]	T_C [K]	ϵ_{RT}	$\text{tg } \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$\text{tg } \delta_{TC}$
SWOBODNE PIEKANIE	4	836	200	0,06	1752	0,62
	8	839	230	0,08	1322	0,45
	10	842	60	0,10	1153	0,37
	20	844	40	0,13	1047	0,36
	1000	850	35	0,21	1040	0,30
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	840	190	0,08	1490	0,91
	8	838	100	0,11	1221	0,67
	10	838	77	0,15	1062	0,45
	20	866	42	0,21	926	0,38
	1000	869	32	0,25	922	0,32

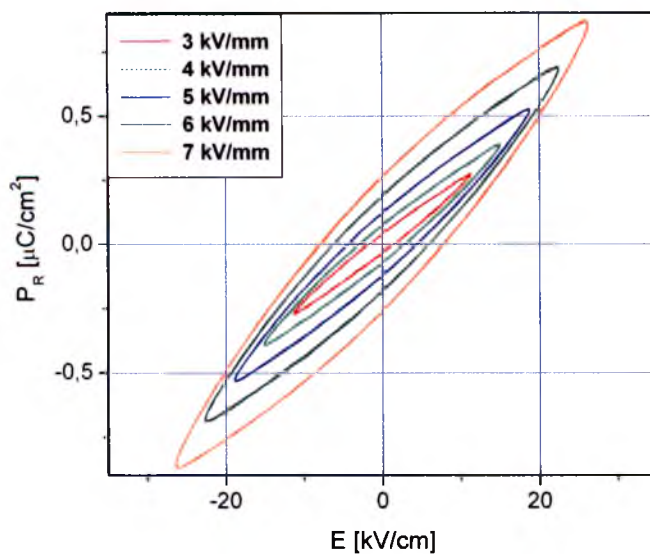
W temperaturze 423 K, zaobserwowano dla próbek ceramicznych SBT prasowanych na gorąco nieliniową zależność polaryzacji spontanicznej od natężenia pola elektrycznego (rys.69). Wyznaczone z pętli histerezy dielektrycznej wartości pola koercji E_c oraz polaryzacji orientacyjnej P_r zestawiono w tabeli 46. Ze wzrostem natężenia pola elektrycznego wzrastało pole koercji E_c i polaryzacja remanentna P_r .



Rys.67. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą swobodnego spiekania dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.68. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.69. Pętle histerezy ferroelektrycznej dla ceramiki SBT zagęszczanej metodą prasowania na gorąco.

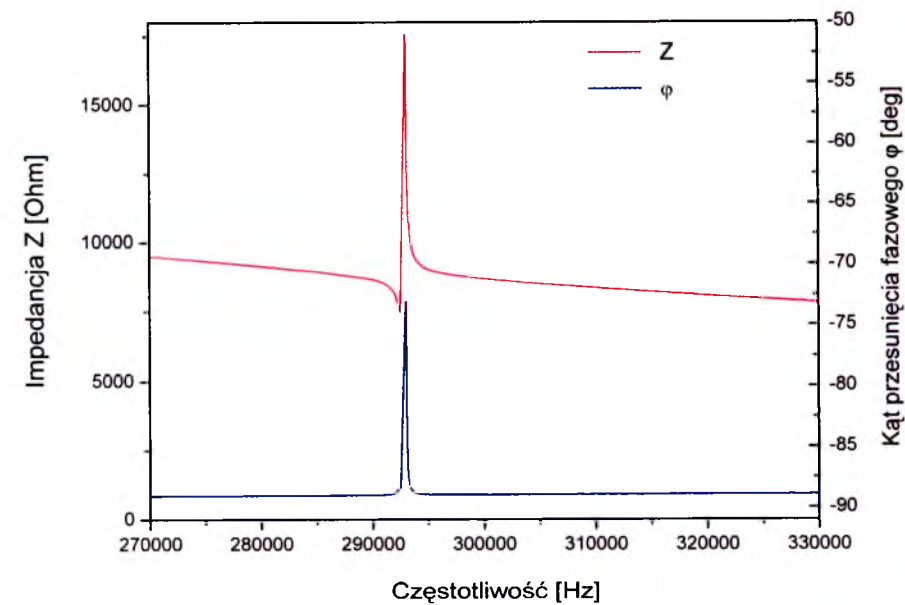
Tabela 46

Wartości pola koercji E_c i polaryzacji P_r dla ceramiki SBT o $m = 3,5$ syntezowanej z prostych tlenków.

E [kV]	P_r [$\mu\text{C/cm}^2$]	E_c [kV/cm]
3	0,004	1,600
4	0,074	2,891
5	0,121	4,370
6	0,188	6,225
7	0,263	7,968

Właściwości piezoelektryczne

Badania piezoelektryczne ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ przeprowadzono na próbkach ceramicznych otrzymanych metodą syntezy prostych tlenków, zagęszczanych metodą prasowania na gorąco. Proces polaryzowania ceramiki SBT przeprowadzono w następujących warunkach: $E_{pol} = 6 \text{ kV/mm}$; $T_{pol} = 490 \text{ K}$, $t_{pol} = 20$. Na rys.70 przedstawiono przebieg impedancji oraz kąta przesunięcia fazowego dla częstotliwości rezonansowej SBT.



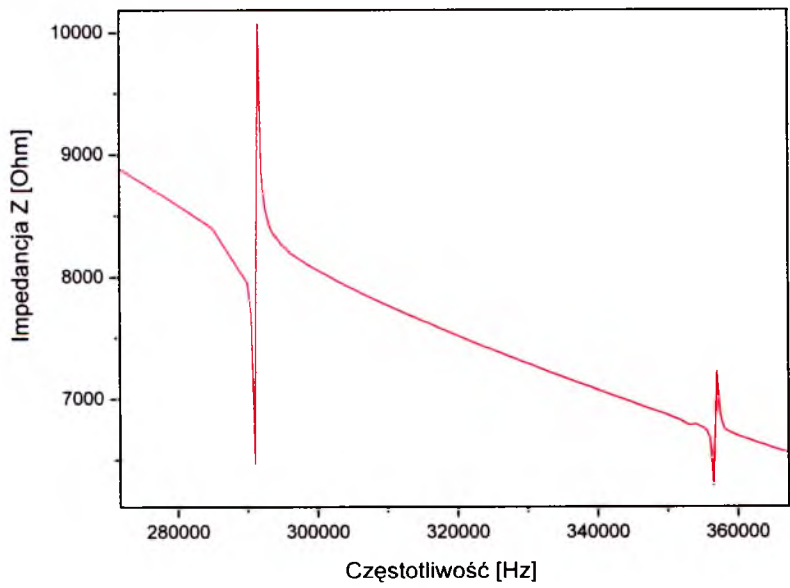
Rys. 70 Widmo częstotliwościowe impedancji Z oraz kąt przesunięcia fazowego φ dla ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$.

Wartości modułów piezoelektrycznych SBT przedstawiono w tabeli 47.

Tabela 47
Parametry piezoelektryczne ceramiki SBT.

WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	WARTOŚCI
Współczynnik piezoelektryczny – $d_{31} \times 10^{12} \text{ [C/N]}$	-9,681
Współczynnik piezoelektryczny – $g_{31} \times 10^3 \text{ [Vm/N]}$	-8,750
Współczynnik sprzężenia elektromechanicznego - k_P	0,173
Dobroć mechaniczna - Q_m	121

Wpływ temperatury na własności piezoelektryczne badano do wartości temperatury 773 K, ponieważ powyżej tej temperatury nie zaobserwowano zjawiska rezonansu (rys.71).



Rys.71. Zależność impedancji (Z) od częstotliwości (φ) dla ceramiki SBT w temperaturze 773 K.

Zmiany wartości parametrów piezoelektrycznych wraz ze wzrostem temperatury przedstawiono w tabeli 48. Zauważano zmniejszenie się wartości współczynników piezoelektrycznych d_{31} , g_{31} wraz ze wzrostem temperatury. Efekt piezoelektryczny zanikł powyżej temperatury 773 K.

Tabela 48

Zestawienie wartości modułów piezoelektrycznych ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ze wzrostem temperatury.

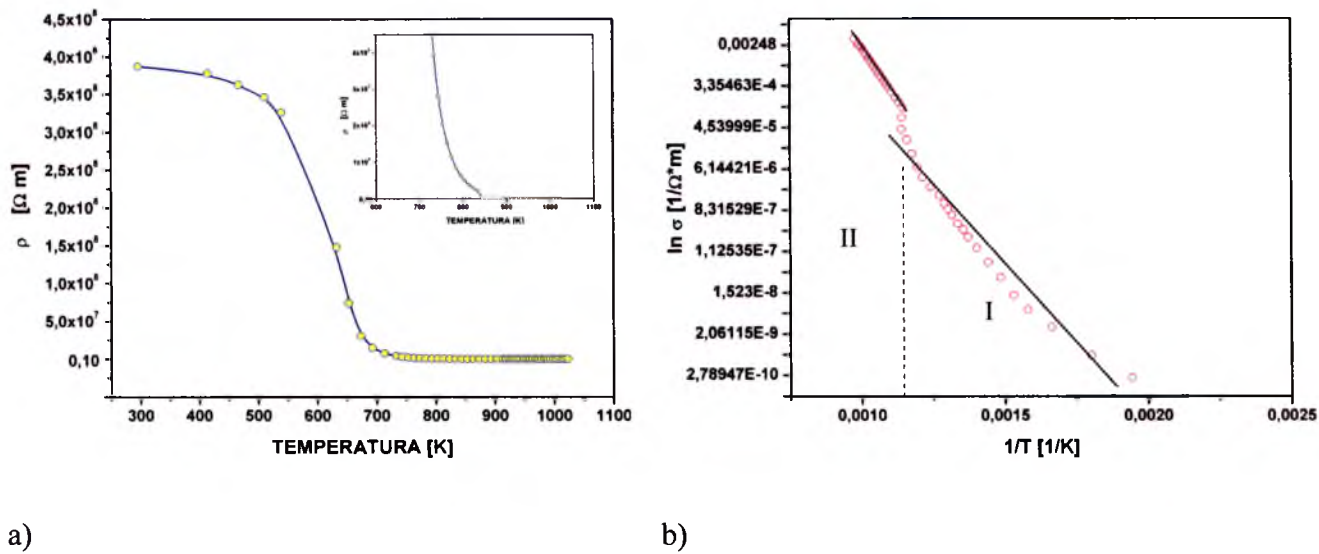
TEMPERATURA [K]	$d_{31} \times 10^{12}$ [C/N]	$g_{31} \times 10^3$ [Vm/N]	k_p	Q_m
373	-8,587	-7,760	0,161	124
473	-8,208	-7,417	0,150	170
573	-6,427	-5,811	0,121	281
673	-3,942	-3,562	0,077	666
773	-3,673	-3,327	0,074	628

Zbadano przewodnictwo elektryczne ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ syntezowanej z tlenków. Wyznaczono zależność oporności właściwej oraz przewodnictwa elektrycznego (rys. 72.) od temperatury. Wartość oporności w temperaturze pokojowej jest typowa dla dielektryków (powyżej $1 \times 10^8 \, \Omega \cdot \text{m}$). Z wykresu $\ln \sigma$ ($1/T$) wykreślono dwie krzywe o różnym nachyleniu odpowiadające dwóm różnym wartościom energii aktywacji w ceramice SBT (tabela 49).

Tabela 49

Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki SBT.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [$\Omega \cdot \text{m}$]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	$T_{RT}=293\text{K}$	38×10^7	I - 0,116
	$T_C=850\text{K}$	$0,022 \times 10^7$	II - 1,957



Rys.72. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki SBT otrzymanej z prostych tlenków.

3.4.3.2. SBT syntezowane z mieszaniny BLPO

Struktura krystaliczna

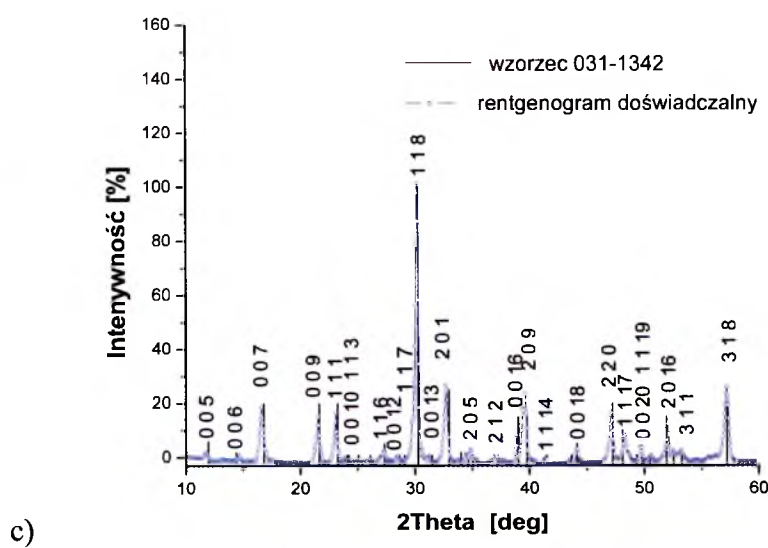
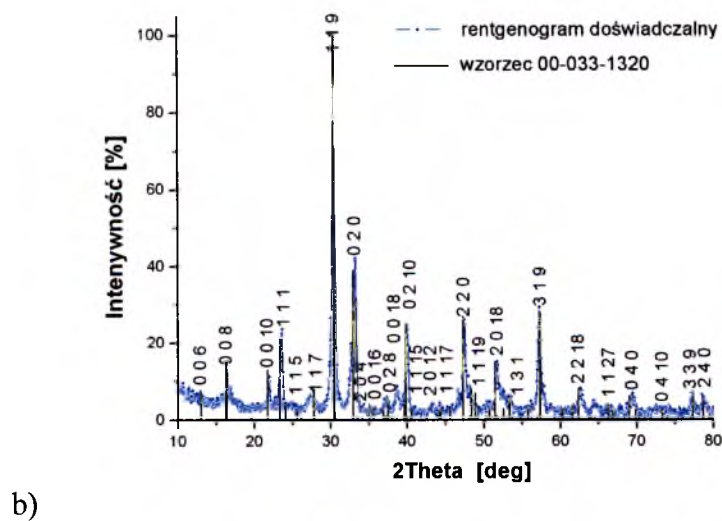
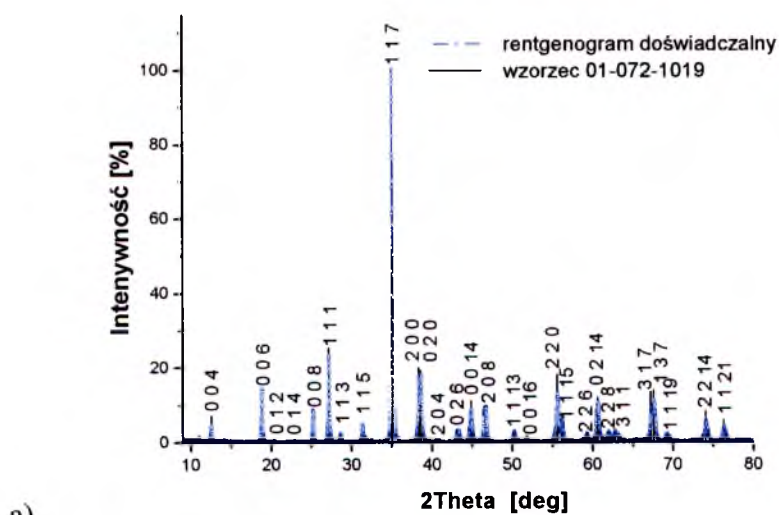
Ceramikę $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (SBT) syntezowaną z roztworów BLPO poddano analizie rentgenowskiej. Analizie rentgenowskiej poddano również roztwory stałe BLPO $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$) oraz $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$). Wykazano iż $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ charakteryzuje się strukturą rombowa, o grupie przestrzennej $B2ab$ i wartościami stałych sieciowych: $a_0=0,5448$ nm.; $b_0=0,5411$ nm; $c_0=3,2830$ nm zgodnie ze wzorcem 01-072-1019 (rys. 73.a). $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ wykazuje również strukturą rombowa, zgodną ze wzorcem: 033-1320, który odpowiada grupie przestrzennej $Bb21$ (rys.73.b.).

Rentgenogramy dla ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ syntezowanej z BLPO jest zgodny z wzorcem 031-1342 i reprezentuje strukturę tetragonalną (rys.73.c., tabela 50).

Tabela 50

Zestawienie parametrów komórki elementarnej wzorcowych z doświadczalnymi.

MATERIAŁ BADAŃ	STALE SIECIOWE	DANE WZORCOWE	DANE EKSPERY- MENTALNE	GĘSTOŚĆ RENTGE- NOWSKA	OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ
Struktura w 293 K		[nm]	[nm]	[g/cm ³]	[nm ³]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $m = 3$ rombowa	a_0	0,5448	0,5448	8,09	0,8545
	b_0	0,5411	0,5404		
	c_0	3,2830	3,2875		
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ $m = 4$ rombowa	a_0	0,5428	0,5446	7,45	1,2159
	b_0	0,5438	0,5424		
	c_0	4,0940	4,1160		
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ $m = 3,5$ rombowa	a_0	0,5440	0,5413	7,74	1,0913
	b_0	0,5440	0,5410		
	c_0	3,6900	3,6854		



Rys.730. Rentgenogramy dla ceramiki $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) (a), $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) (b), SBTN $\langle m = 3,5 \rangle$ syntezowanej z mieszaniny *BLPO* ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) (c).

Mikrostruktura

Przeprowadzono obserwacje mikrostruktury ceramiki SBT otrzymanej w wyniku syntezy mieszaniny odpowiednich roztworów stałych *BLPO* (tj. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$). W celach porównawczych wykonano również zdjęcia mikrostruktury ceramicznych przełamów substratów $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ i $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Rys.74.a,b,c,d). Zarówno mikrostruktura *BLPO* jak i ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ charakteryzuje się ziarnami o budowie słupkowej, blaszkowej typowej dla wszystkich struktur warstwowych. Rysunek 76 przedstawia zdjęcia SEM mikrostruktury SBT syntezowanego z *BLPO*, zagęszczanego metodą swobodnego spiekania (a,b) oraz prasowania na gorąco (c,d).

Wpływ metody zagęszczania na mikrostrukturę mieszanej warstwowej perowskitopodobnej ceramiki SBT syntezowanej z roztworów *BLPO* przedstawiono w tabeli 51.

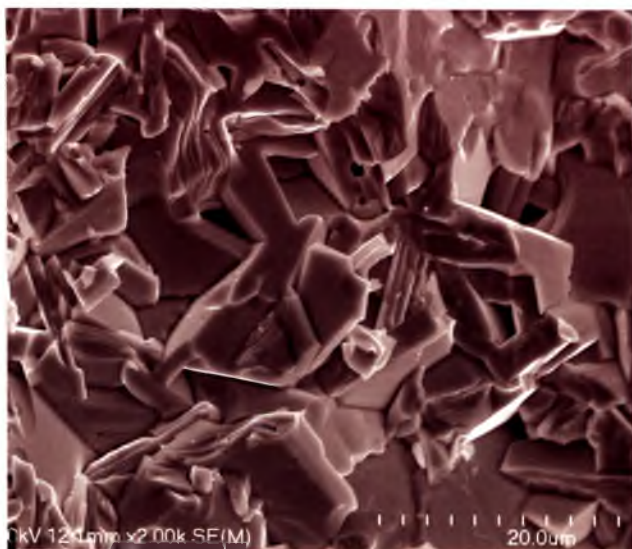
Tabela 51

Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki SBT.

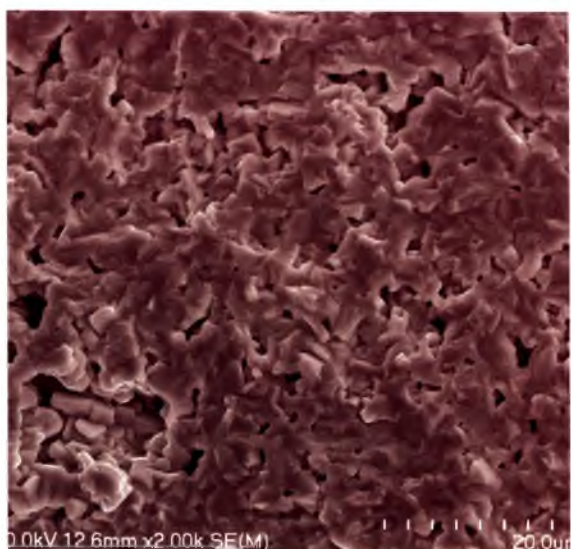
$\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKSPERYMENTALNA [g/cm^3]	GĘSTOŚĆ WZGLĘDNA [%]
SWOBODNE SPIEKANIE	5-10	6,95	89,81
PRASOWANIE NA GORĄCO	5-8	6,99	90,33

Skład chemiczny

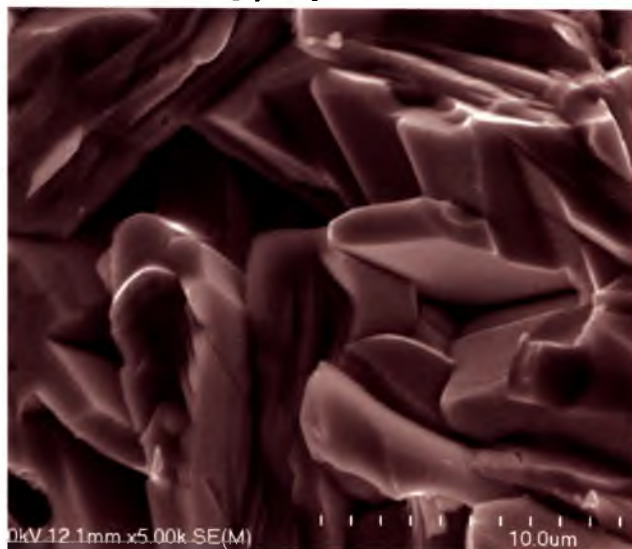
Skład chemiczny roztworu stałego $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ zbadano metodą EDS. Liniowy rozkład pierwiastków, pokazany na rys. 75 pokrywa się z doświadczalnie dobranym składem chemicznym SBT. W tabeli 52, 53 zebrano rozkład procentowy tlenków wchodzących w skład *BLPO* użytych do syntezy SBT ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – rys.75.a. $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ – rys. 75.b.) oraz badanego związku SBT (rys.77, tabela 54) z podziałem według metody zagęszczania.



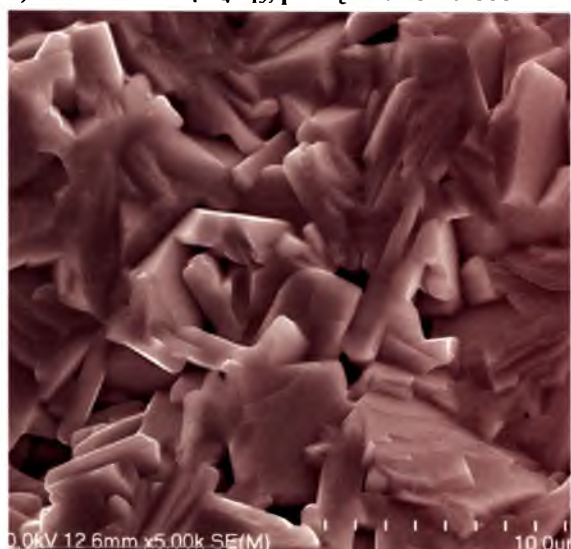
a) ceramika $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; powiększenie x 2 000



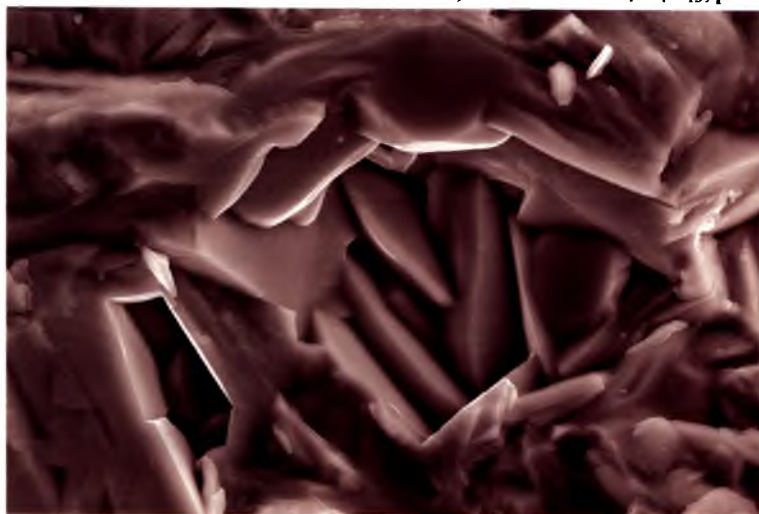
c) ceramika $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; powiększenie x 2 000



b) ceramika $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; powiększenie x 5 000

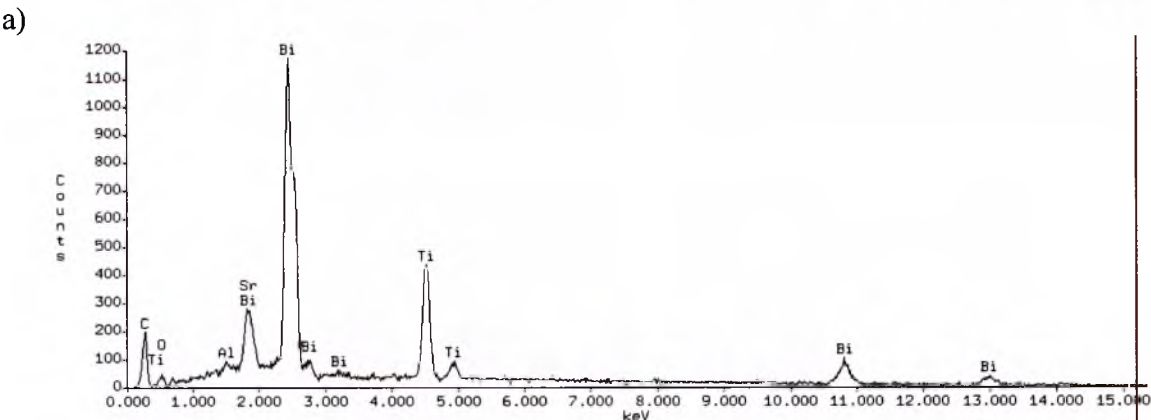
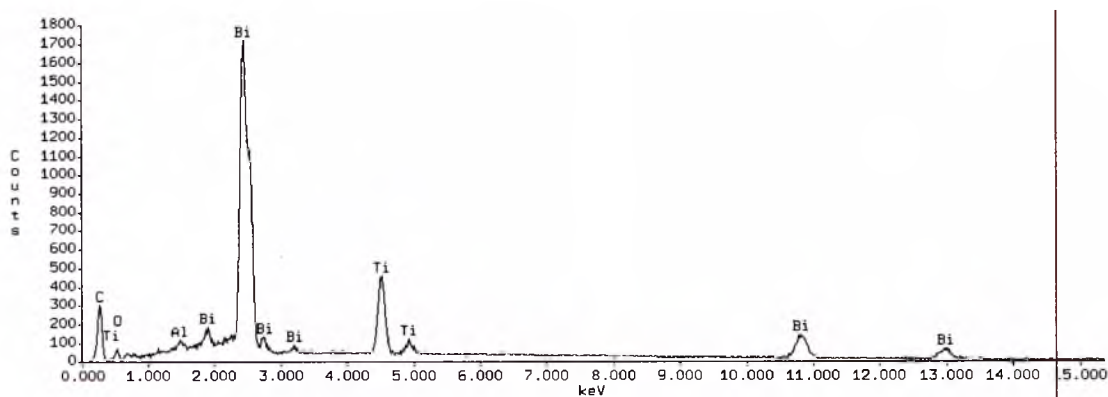


d) ceramika $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; powiększenie x 5 000



e) ceramika $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ zsyntezowana z roztworów: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; powiększenie x 5 000.

Rys.74. Mikrostruktura przełamów ceramiki o warstwowej strukturze typu Aurivilliusa otrzymanej metodą spiekania swobodnego z: $m=3$ (a, b); $m=4$ (c, d.); $m=3,5$ (e).



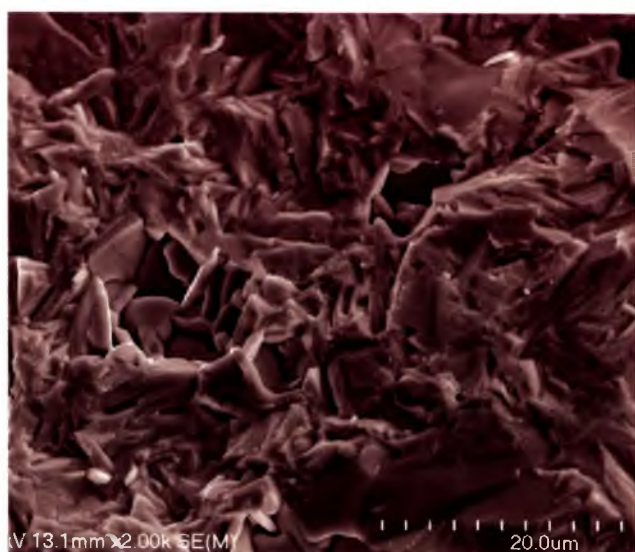
Rys.75. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę: Bi₄Ti₃O₁₂ (a), SrBi₄Ti₄O₁₅ (b).

Tabela 52
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki Bi₄Ti₃O₁₂.

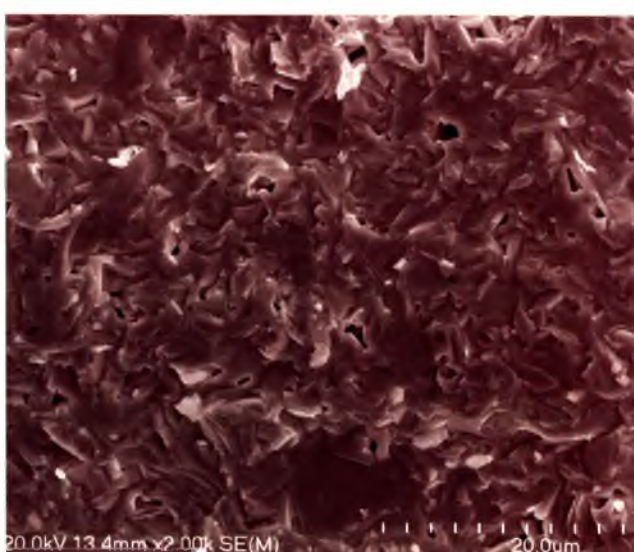
TLENKI	CERAMIKA Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi ₂ O ₃	80,07 % ± 2,88 %	79,54 %
TiO ₂	19,93 % ± 0,39 %	20,46 %

Tabela 53
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki SrBi₄Ti₄O₁₅.

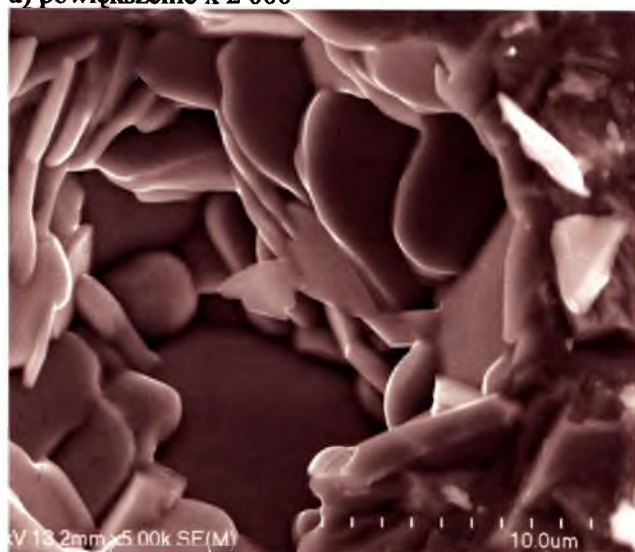
TLENKI	CERAMIKA SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi ₂ O ₃	69,92 % ± 3,29 %	68,77 %
TiO ₂	23,04 % ± 0,38 %	23,58 %
SrO	7,04 % ± 0,37 %	7,65 %



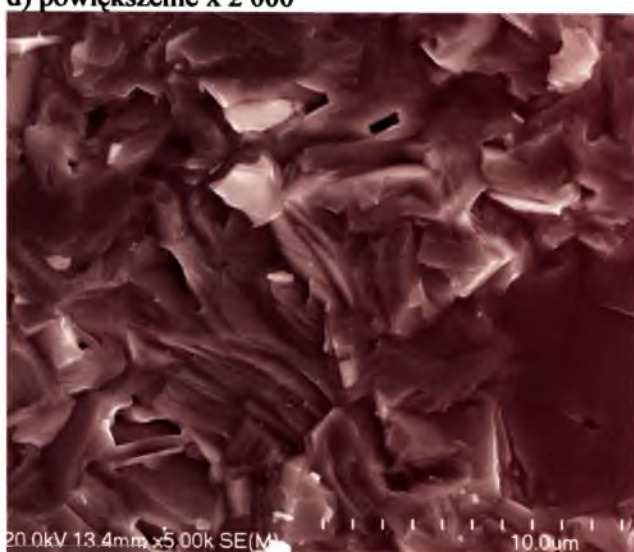
a) powiększenie x 2 000



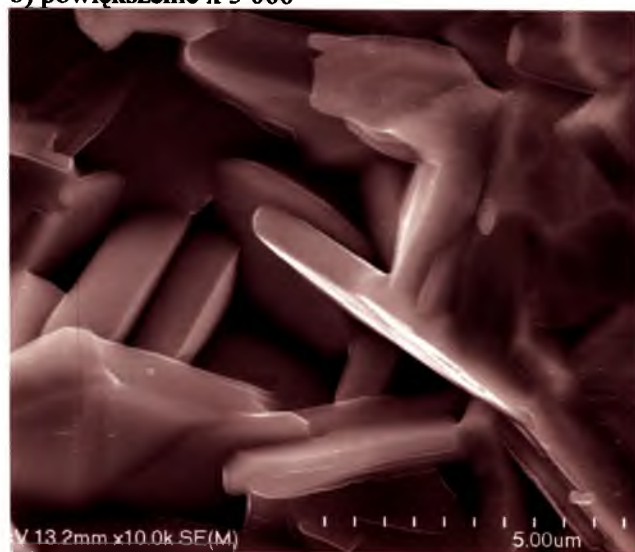
d) powiększenie x 2 000



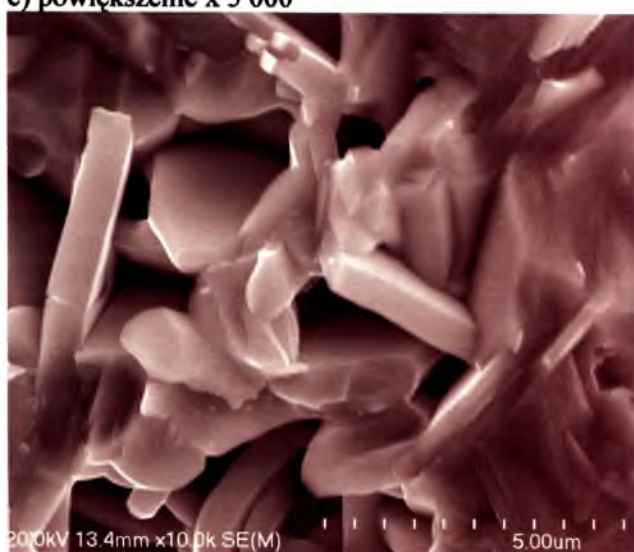
b) powiększenie x 5 000



e) powiększenie x 5 000

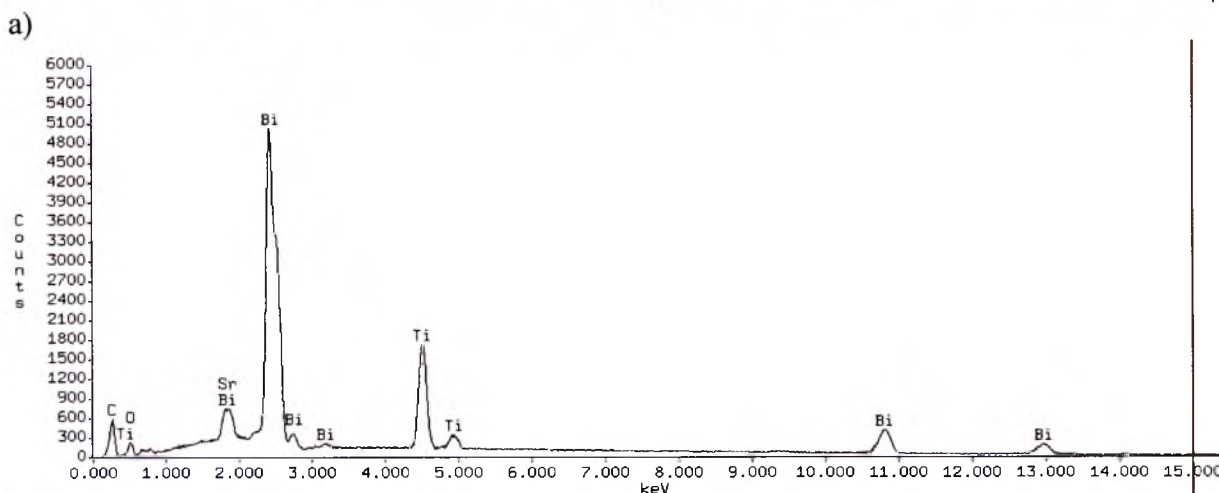
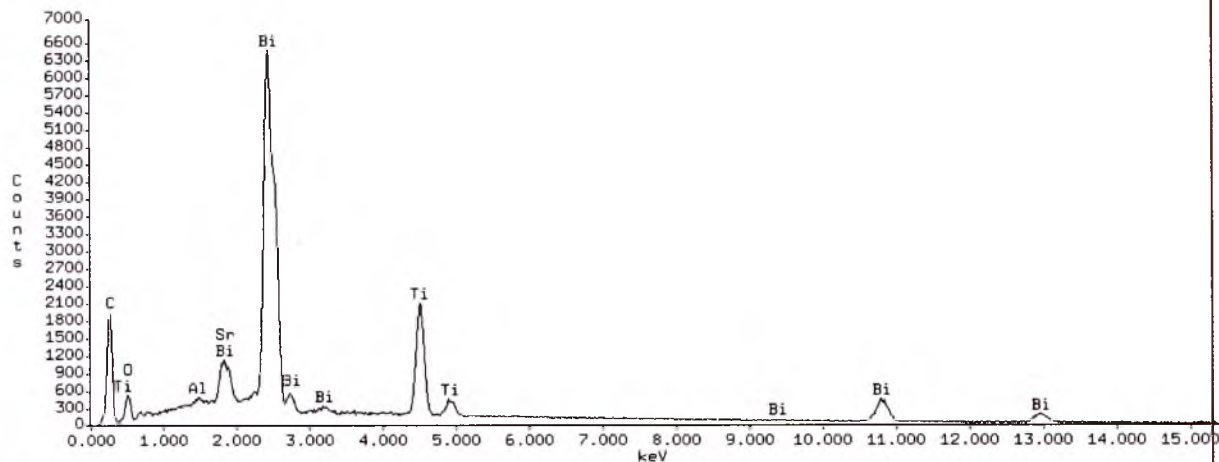


c) powiększenie x 10 000



f) powiększenie x 10 000

Rys.76. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{SrBi}_2\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO* metodą swobodnego spiekania (a, b, c) i prasowania na gorąco (d, e, f).



a) b) Rys.77. Widmo pierwiastków tworzących ceramikę $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ wytworzoną z roztworów stałych *BLPO*, zagęszczana metodą swobodnego spiekania (a) i prasowania na gorąco (b).

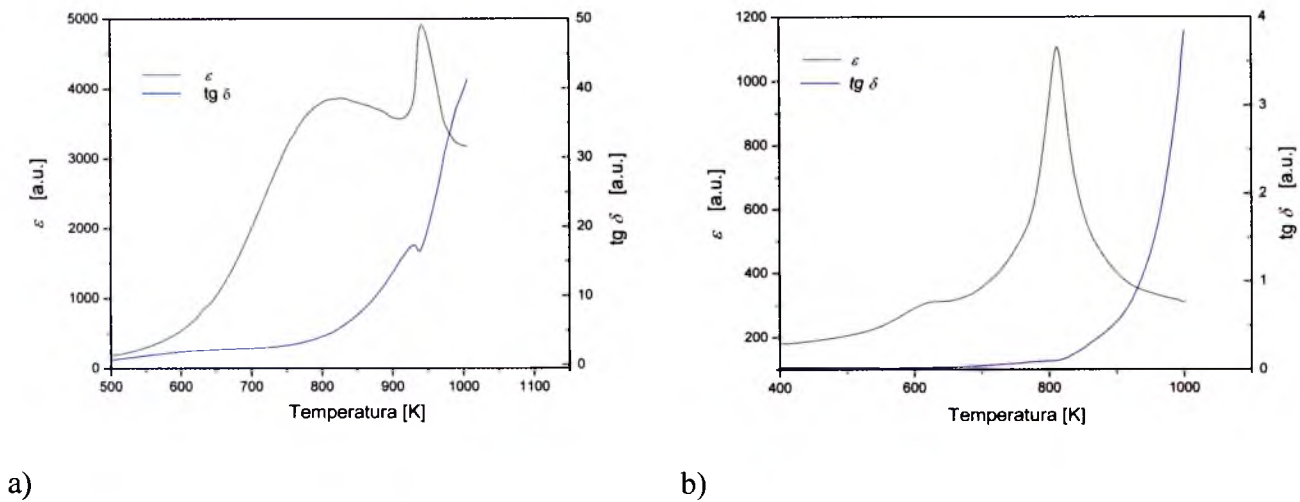
Tabela 54
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO*.

TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE
Bi_2O_3	74,37 % \pm 2,01 %	72,85 % \pm 1,62 %	73,77 %
TiO_2	21,17 % \pm 0,18 %	22,65 % \pm 0,21 %	22,13 %
SrO	4,46 % \pm 0,17 %	4,50 % \pm 0,11 %	4,10 %

Badanie właściwości dielektrycznych ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (SBT) syntezowanej z roztworów *BLPO* dotyczyło zmian przenikalności elektrycznej wraz oraz tangensa kąta strat dielektrycznych wraz ze wzrostem temperatury oraz obserwacji pętli histerezy ferroelektrycznej. Dla częstotliwości 1 MHz przenikalność elektryczna wykazuje najwyższą wartość w temperaturze $T_C = 875$ K dla swobodnie spiekanej ceramiki oraz $T_C = 872$ K dla ceramiki prasowanej na gorąco (rys.78.a, 80.a.). Zależności przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych uzyskano dla roztworów stałych *BLPO* o $m = 3$ i $m = 4$ użytych do syntezy SBT (rys.78). Wykazują one pośrednie w stosunku do SBT wartości temperatury Curie T_c (tabela 55) .

Tabela 55
Zestawienie parametrów dielektrycznych roztworów *BLPO* użytych do SBT

MATERIAŁ	m	T_C {K}	ϵ_{RT}	$tg \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$tg \delta_{TC}$
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	3	940	160	0,001	4992	16,34
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	810	178	0,02	1101	0,16
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	3,5	875	200	0,04	1120	0,50



Rys.78. Temperaturowe zmiany względnej przenikalność elektrycznej $\epsilon(T)$ oraz tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ o $m = 3$ (a), $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ o $m = 4$ (b).

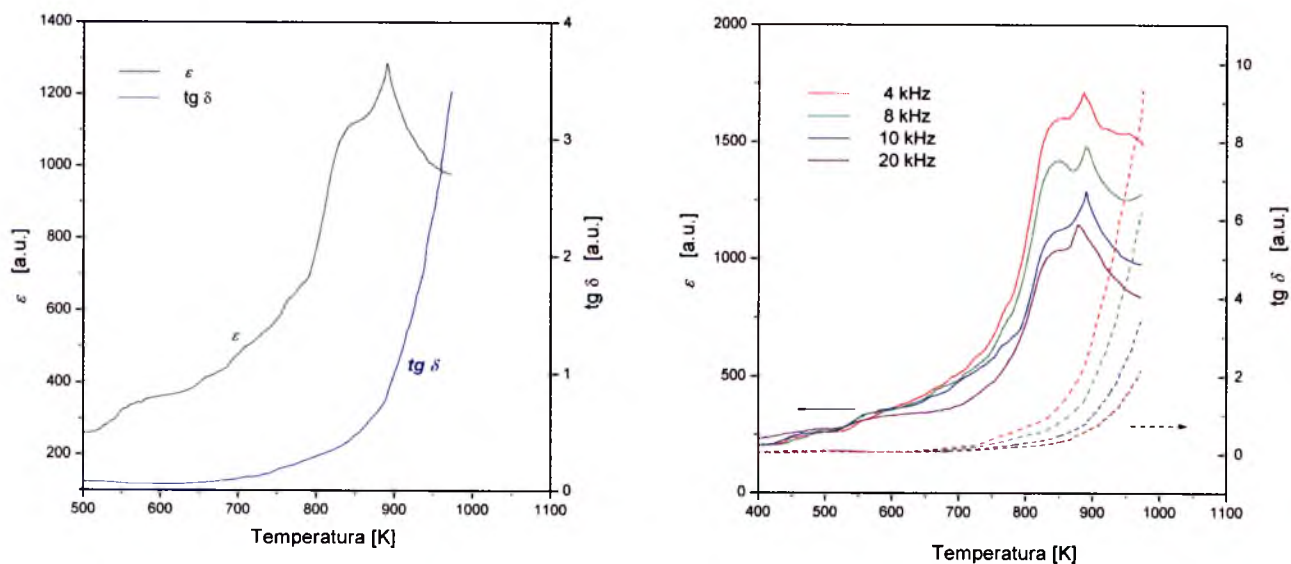
Częstotliwościowe zależności $\epsilon(T)$ dla ceramiki SBT różnią się nieznacznie tabeli 56 dla dwóch sposobów zagęszczania ceramiki SBT (niższe wartości przenikalności dla próbek zagęszczanych metodą prasowania na gorąco).

Tabela 56

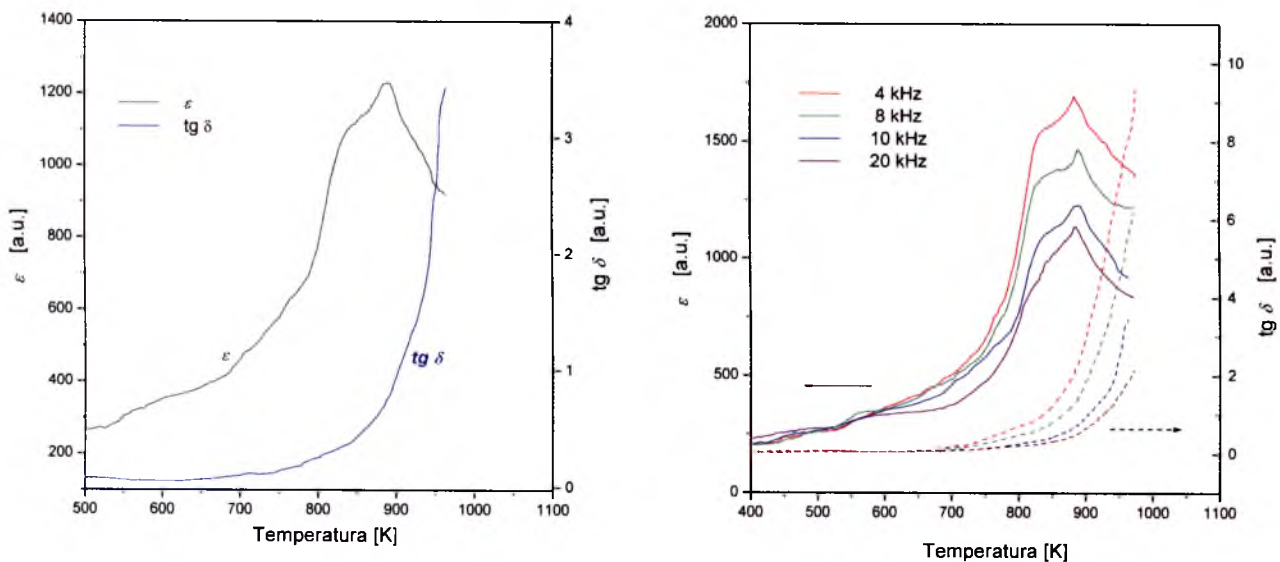
Wartości przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej i temperaturze Curie dla ceramiki SBT.

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ [kHz]	T_C [K]	ϵ_{RT}	$tg \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$tg \delta_{TC}$
SWOBODNE SPIEKANIE	4	885	216	0,005	1696	1,48
	8	890	190	0,008	1482	0,99
	10	889	188	0,01	1286	0,82
	20	878	176	0,02	1140	0,60
	1000	875	167	0,05	1138	0,58
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	883	200	0,004	1681	1,52
	8	888	178	0,005	1461	1,22
	10	888	169	0,007	1229	0,75
	20	884	160	0,01	1126	0,56
	1000	872	153	0,04	1121	0,55

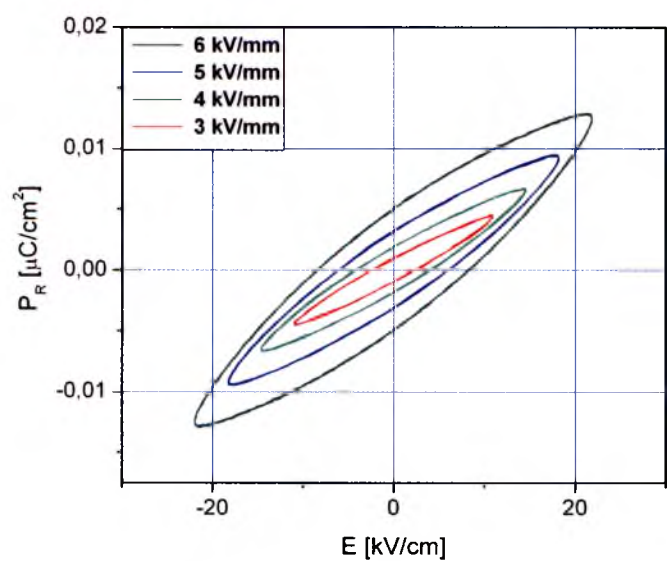
Dla ceramiki $SrBi_8Ti_7O_{27}$ prasowanej na gorąco możliwe było uzyskanie pętli histerezy ferroelektrycznej w temperaturze 423 K. Na kształt pętli silny wpływ wywiera natężenie pola elektrycznego, o czym świadczą wzrastające wraz z nim pole koercji E_c oraz polaryzacja remanentna P_r (rys.81., tabela 57).



Rys.79. Zależność $\varepsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą swobodnego spieknięcia dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.80. Zależność $\varepsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



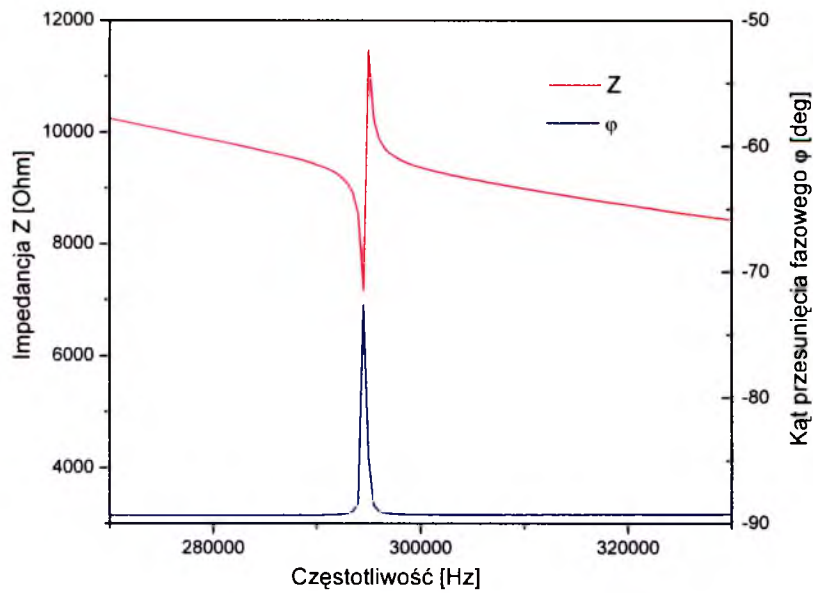
Rys.81. Pętle histerezy ferroelektrycznej dla ceramiki SBT syntezowanej z mieszaniny *BLPO*, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco.

Tabela 57

Wartości pola koercji E_c i polaryzacji P_r dla ceramiki SBT o $m = 3,5$ syntezowanej z mieszaniny *BLPO*.

E [kV]	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	E_c [kV/cm]
3	0,001	2,441
4	0,002	4,131
5	0,003	6,118
6	0,005	8,390

Ceramiczne próbki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ otrzymane w wyniku syntezy odpowiednich roztworów *BLPO*, zagęszczane metodą prasowania na gorąco, poddano polaryzowaniu ($E_{pol} = 6 \text{ kV/mm}$; $T_{pol} = 493 \text{ K}$, $t_{pol} = 30$). Zauważono występowanie rezonansu przy częstotliwości 292 500 Hz (rys.82)



Rys.82. Widmo częstotliwościowe impedancji Z oraz kąt przesunięcia fazowego φ dla ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ otrzymanej z roztworów *BLPO*.

Parametry piezoelektryczne $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ zestawiono w tabeli 58.

Tabela 58
Parametry piezoelektryczne ceramiki SBT.

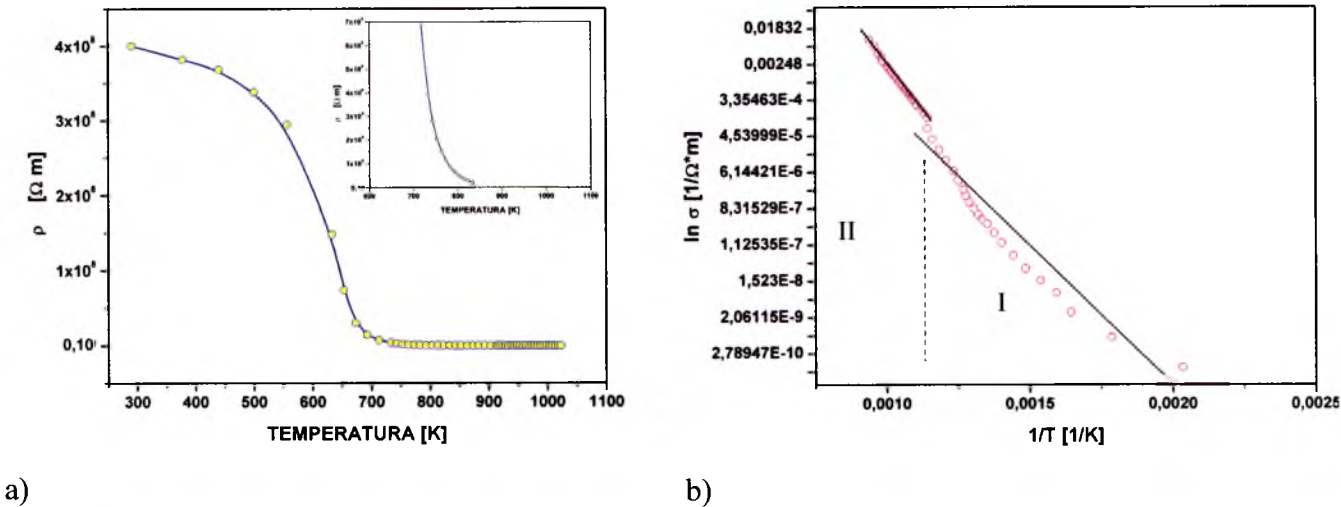
WŁAŚCIWOŚCI CERAMIKI $\text{SrBi}_7\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	WARTOŚCI
Współczynnik piezoelektryczny – $d_{31} \times 10^{12} \text{ [C/N]}$	-9,724
Współczynnik piezoelektryczny – $g_{31} \times 10^3 \text{ [Vm/N]}$	-8,970
Współczynnik sprzężenia elektromechanicznego - k_p	0,179
Dobroć mechaniczna - Q_m	123

Na wykresie 83 przedstawiono zależność oporności właściwej ceramiki $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ syntezowanej z mieszaniny roztworów stałych *BLPO* w funkcji temperatury. Na podstawie tego wyznaczono zmiany przewodnictwa elektrycznego wraz z temperaturą. Z nachylenia krzywych z rysunku 83 obliczono energię aktywacji dla dwóch prostych (tabela 59).

Tabela 59

Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki SBT.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [$\Omega\cdot\text{m}$]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	$T_{RT}=293\text{K}$	40×10^7	I - 0,121
	$T_C=850\text{K}$	$0,027 \times 10^7$	II - 1,784



Rys.83. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki SBT otrzymanej z roztworów stałych *BLPO*.

3.4.3.3 Podsumowanie badań $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\langle m \rangle = 3,5$)

Otrzymane próbki SBT syntezowane z tlenków krystalizowały w układzie tetragonalnym. Syntezowanie SBT z roztworów *BLPO*, które wykazują symetrię układu rombowego spowodowało, iż również SBT wykrył się w układzie o symetrii ortorombowej. Analiza EDS potwierdziła założone eksperymentalnie skład chemiczny SBT. Ziarna zaobserwowane na przełamach SBT były słupowate, wykształcone, a mikrostruktura wykazywała dużą ilość porów. Ceramika SBT wykazywała oznaki stanu ferroelektrycznego w postaci przemiany fazowej oraz pętli histerezy ferroelektrycznej [88]. Przemiana ferroelektryk-paraelektryk zachodziła w okolicach temperatury 870 K, w zależności od częstotliwości pola pomiarowego. O rozmyciu przemiany fazowej świadczy wyraźna dyspersja częstotliwościowa. Zauważono również zmianę kształtu krzywej próbek syntetyzowanych

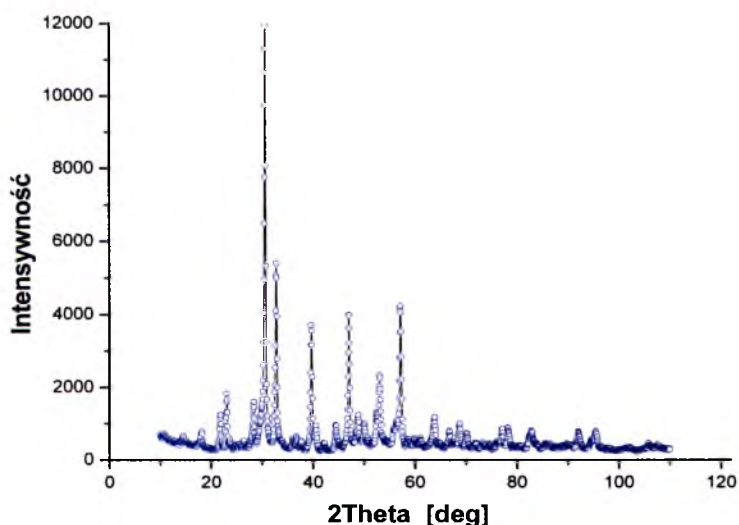
z tlenków w stosunku do próbek syntetyzowanych z roztworów *BLPO*. Wpływ na to mógł mieć podobny przebieg krzywej przenikalności elektrycznej jednego ze substratów – $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Oporność właściwa oraz przenikalność elektryczna i kąt stratności w temperaturze pokojowej przyjmował wartości typowe dla próbek dielektrycznych. Wyznaczono wartości energii aktywacji z nachylenia prostych $\ln\sigma(1/T)$, których kąt nachylenia zmienił się w okolicach temperatury przemiany fazowej ferroelektryk-paraelektryk.

3.4.4. Właściwości ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ ($\langle m \rangle = 4,5$)

3.4.4.1. S3BT syntezowane z prostych tlenków

Struktura krystaliczna

Ceramikę $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ (S3BT) poddano analizie rentgenowskiej (rys.84.). Ze względu na nowatorski skład nie można było odnieść uzyskanych wyników dla tego roztworu stałego do wzorca.



Rys. 84. Rentgenogram dla ceramiki S3BT o $\langle m \rangle = 4,5$ syntezowanej z mieszaniny prostych tlenków.

Mikrostruktura ceramiki

Mikrostrukturę przełamów ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ badano zarówno dla próbek ceramicznych zagęszczonych metodą swobodnego spiekania jak i prasowania na gorąco (rys.85. a, b, c, d, e, f). Słupkowate ziarna widoczne są bez względu na sposób zagęszczania. Prasowana na gorąco ceramika charakteryzowała się bardziej graniastymi ziarnami w porównaniu z ziarnami ceramiki zagęszczanej metodą prasowania na gorąco. Orientacyjną wielkość ziaren oraz gęstość ceramiki S3BT przedstawiono w tabeli 60.

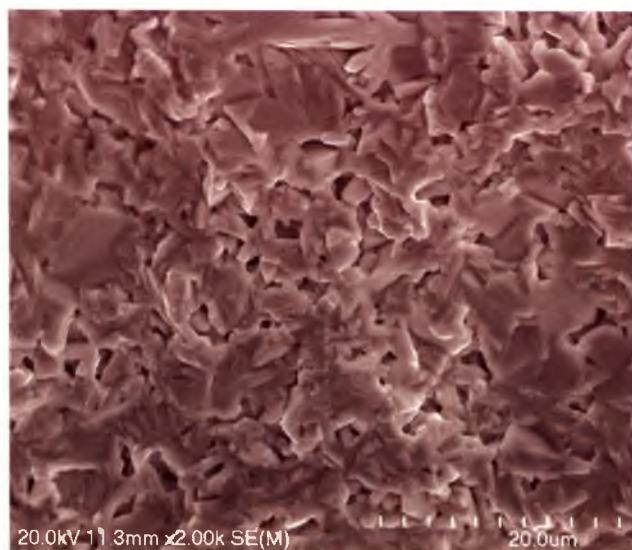
Tabela 60

Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki S3BT.

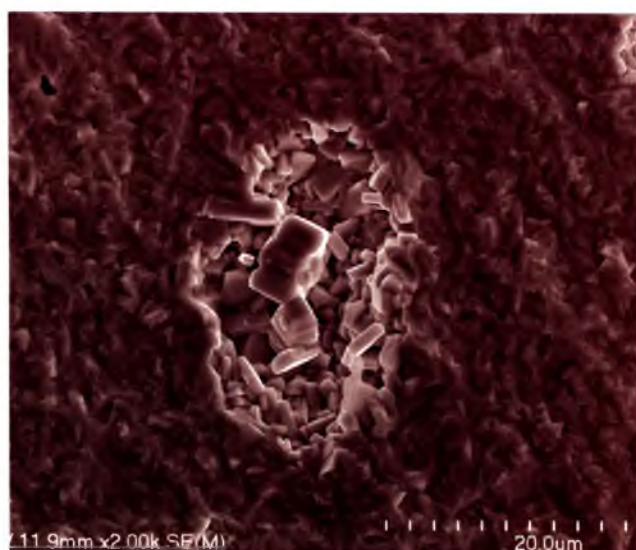
$\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKSPERYMENTALNA [g/cm^3]
SWOBODNE SPIEKANIE	5-15	7,28
PRASOWANIE NA GORĄCO	2-5	7,45

Skład chemiczny

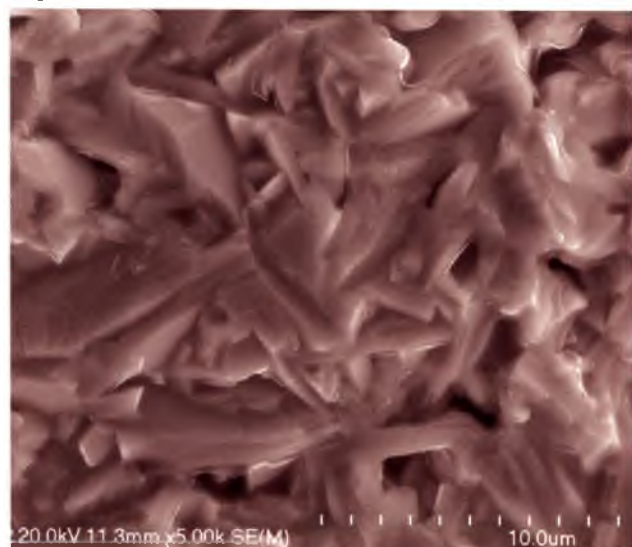
Skład chemiczny ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ w odniesieniu do substratów wyjściowych badano metodą EDS (rys.86, tabela 61). Zauważono zgodność rezultatów badania z założonym doświadczalnie składem chemicznym.



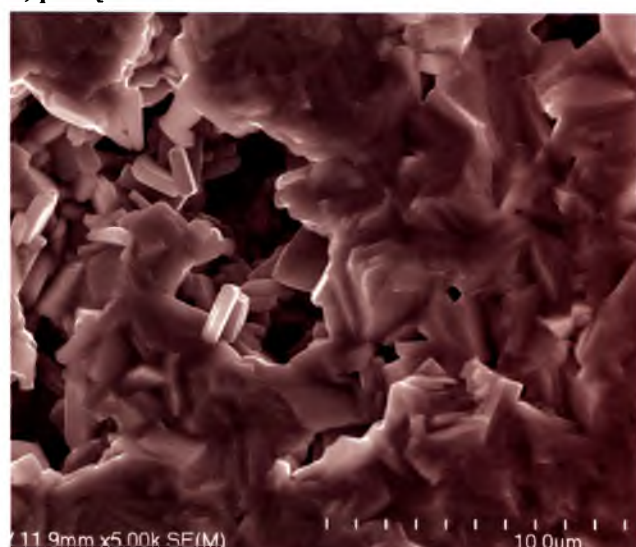
a) powiększenie x 500



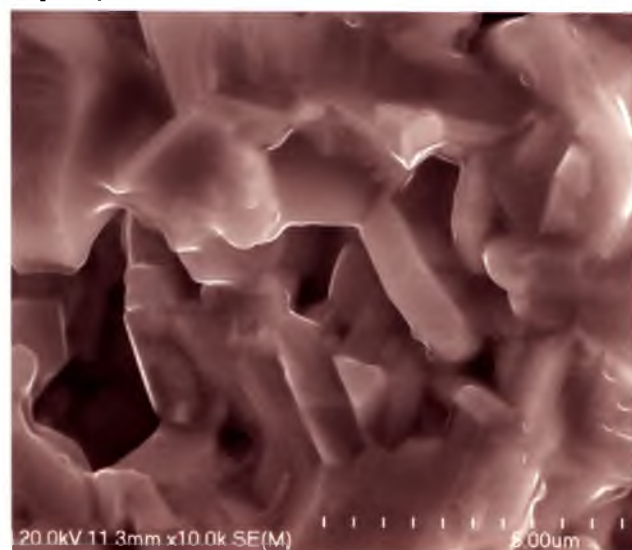
d) powiększenie x 2 000



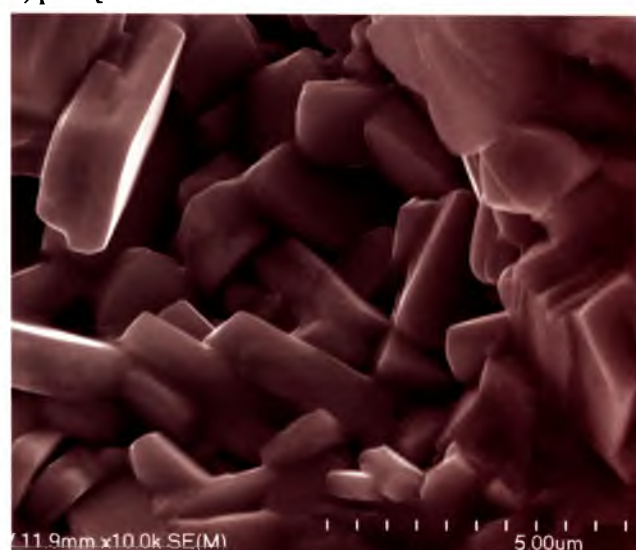
b) powiększenie x 2 500



e) powiększenie x 5 000

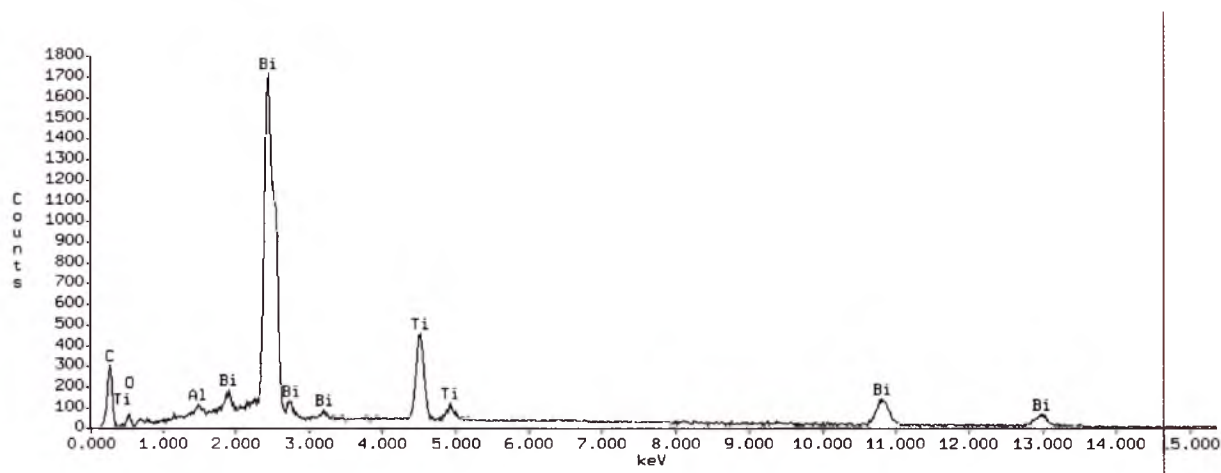


c) powiększenie x 10 000

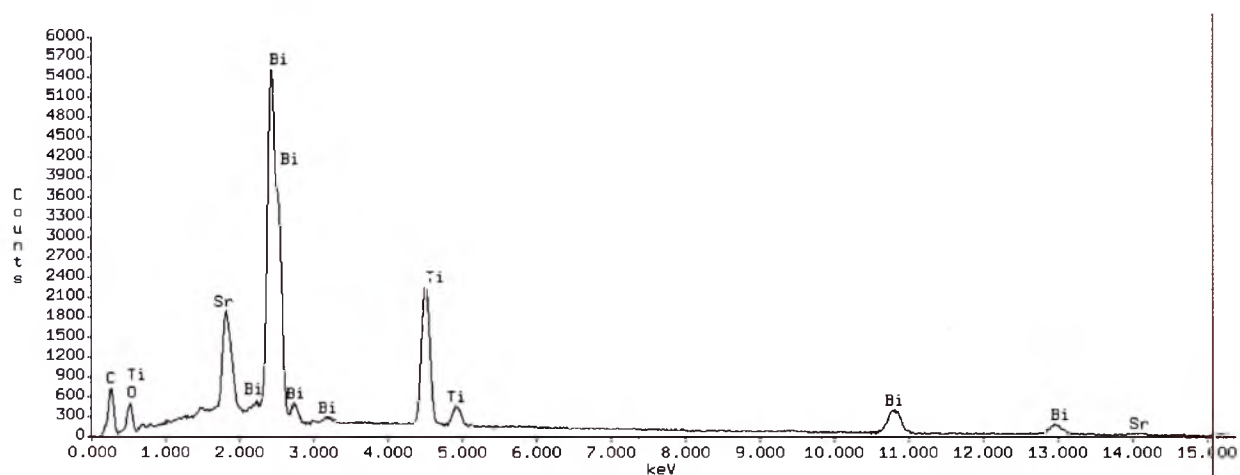


f) powiększenie x 10 000

Rys.85. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ otrzymanej z tlenków metodą swobodnego spiekania (a, b, c) i prasowania na gorąco (d, e, f).



a)



b)

Rys.86. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ wytworzoną z tlenków, zagęszczaną metodą swobodnego spiekania (a) i prasowania na gorąco (b).

Tabela 61

Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ otrzymanej z tlenków.

TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE
Bi_2O_3	62,94 % \pm 2,33 %	63,77 % \pm 2,65 %	64,41 %
TiO_2	25,11 % \pm 0,22 %	25,23 % \pm 0,23 %	24,85 %
SrO	11,95 % \pm 0,25 %	11,00 % \pm 1,42 %	10,74 %

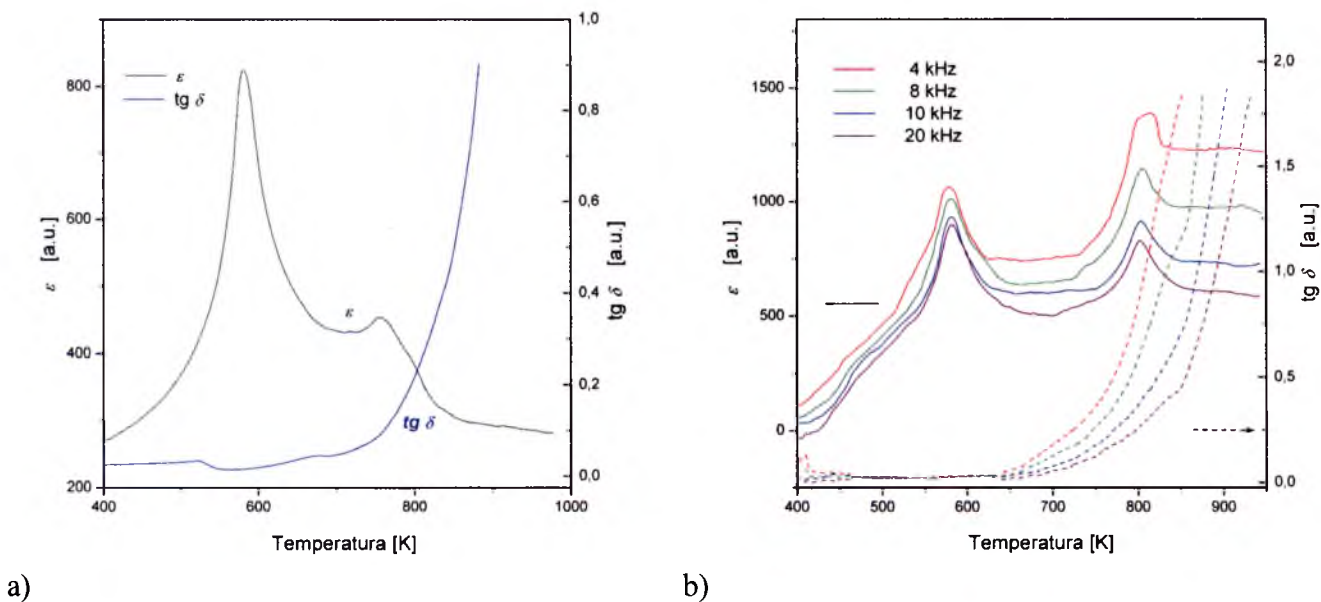
Bez względu na sposób zagęszczania zaobserwowano na krzywej $\varepsilon(T)$ istnienie dwóch maksimum. Pierwsze w temperaturze około 580 K, przy którym nie zauważono znacznego wzrostu wartości $\operatorname{tg} \delta$ – typowego dla przemiany fazowej, oraz drugie w temperaturze 760 K związane ze wzrostem strat dielektrycznych (rys.87.a; rys.88.a). Próbki prasowane na gorąco wyróżniają się niższymi wartościami ε przy pierwszej anomalii na $\varepsilon(T)$. Temperaturowe zależności ε i $\operatorname{tg} \delta$ w polach pomiarowych o różnych częstotliwościach wskazują, że ceramika S3BT wykazuje dyspersję niskoczęstotliwościową (tabela 62).

Tabela 62

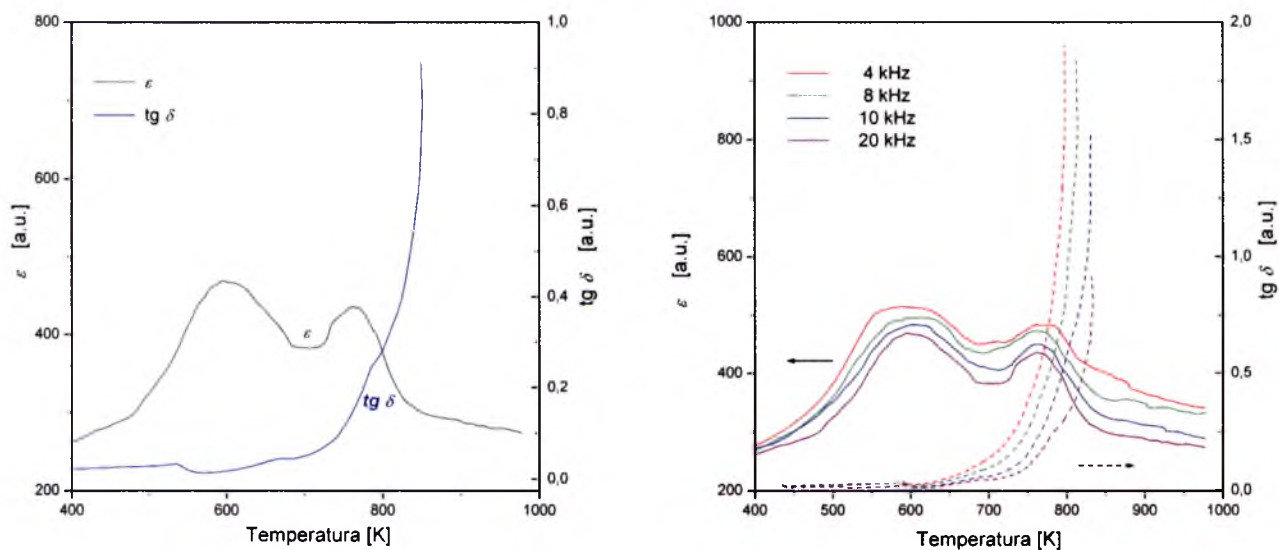
Wartości stałej dielektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze Curie.

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ		$T_1; T_2$ [K]	ε_{RT}	$\operatorname{tg} \delta_{RT}$	$\varepsilon_{T1}; \varepsilon_{T2}$	$\operatorname{tg} \delta_{T1};$ $\operatorname{tg} \delta_{T2}$
	[kHz]						
SWOBODNE SPIEKANIE	4	581; 759	280	0,04	852; 489	0,09; 0,39	
	8	580; 765	260	0,03	841; 470	0,07; 0,24	
	10	580; 761	258	0,02	826; 457	0,04; 0,14	
	20	582; 759	256	0,02	819; 450	0,03; 0,11	
	1000	589; 755	250	0,01	810; 440	0,01; 0,1	
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	601; 769	258	0,04	515; 486	0,05; 0,49	
	8	611; 766	255	0,02	495; 473	0,04; 0,31	
	10	604; 761	251	0,01	484; 450	0,03; 0,19	
	20	595; 760	248	0,01	472; 435	0,01; 0,12	
	1000	585; 758	242	0,01	470; 430	0,01; 0,1	

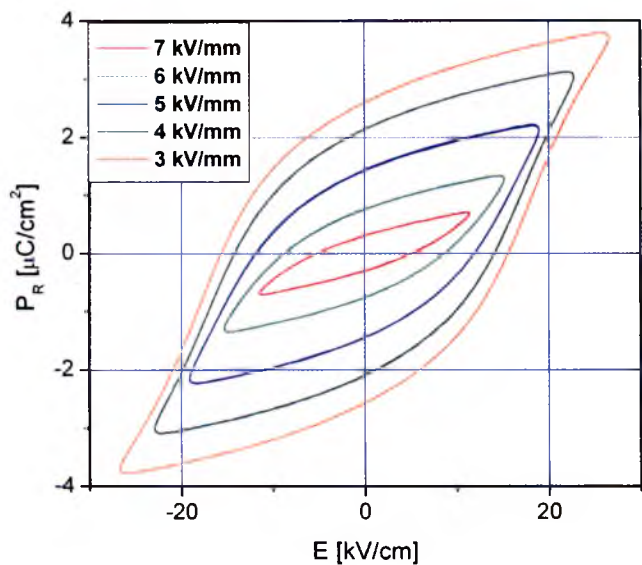
Dla próbek ceramicznych otrzymanych metodą prasowania na gorąco w temperaturze 423 K obserwowano pętle histerezy dielektrycznej (rys.89). Wyznaczone z pętli parametry zebrano w tabeli 63. Zaobserwowano wzrost nasycenia pętli ze wzrostem przyłożonego pola elektrycznego.



Rys.87. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą swobodnego spiekania dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.88. Zależność $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.89. Pętle histerezy ferroelektrycznej dla ceramiki S3BT zagęszczanej metodą prasowania na gorąco.

Tabela 63

Wartości pola koercji E_c i polaryzacji P_r dla ceramiki S3BT o $m = 4,5$ syntezowanej z prostych tlenków.

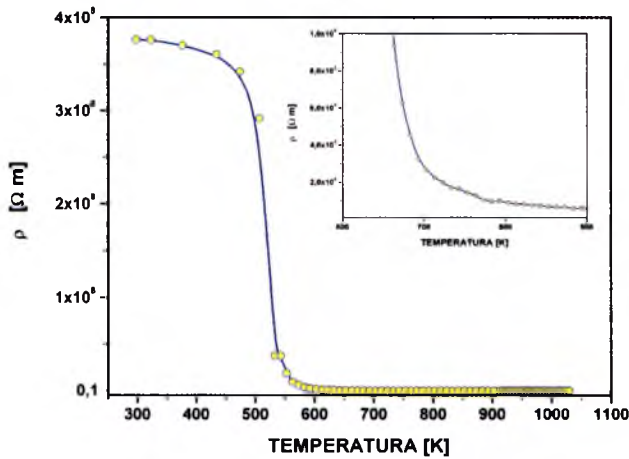
E [kV]	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	E_c [kV/cm]
3	0,30	5,27
4	0,76	8,80
5	1,44	11,87
6	2,15	14,20
7	2,60	15,71

Zależność oporności właściwej od temperatury dla ceramiki S3BT syntezowanej z tlenków, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco przedstawiono na rys.90.a. Z krzywej przewodnictwa elektrycznego wyznaczono wartości energii aktywacji (rys.90.b). W tabeli 64 zebrano wyznaczone parametry.

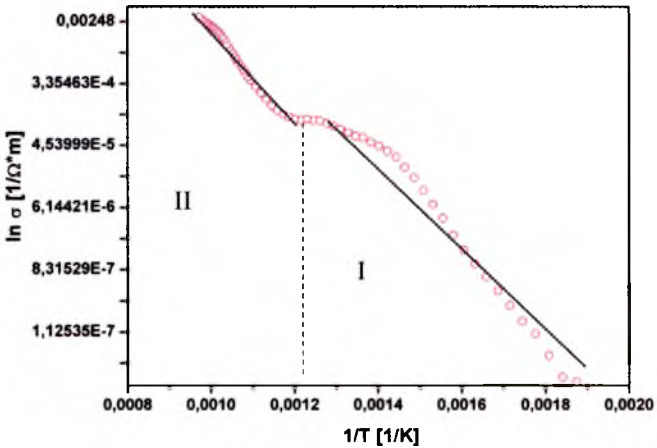
Tabela 64

Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki S3BT.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [Ω·m]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
Sr ₃ Bi ₈ Ti ₉ O ₃₃	T _{RT}	37 x 10 ⁷	I - 1,137
	T _I	56 x 10 ³	II - 1,485



a)



b)

Rys.90. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki S3BT otrzymanej z prostych tlenków.

3.4.4.2. S3BT syntezowane z mieszaniny BLPO

Struktura krystaliczna

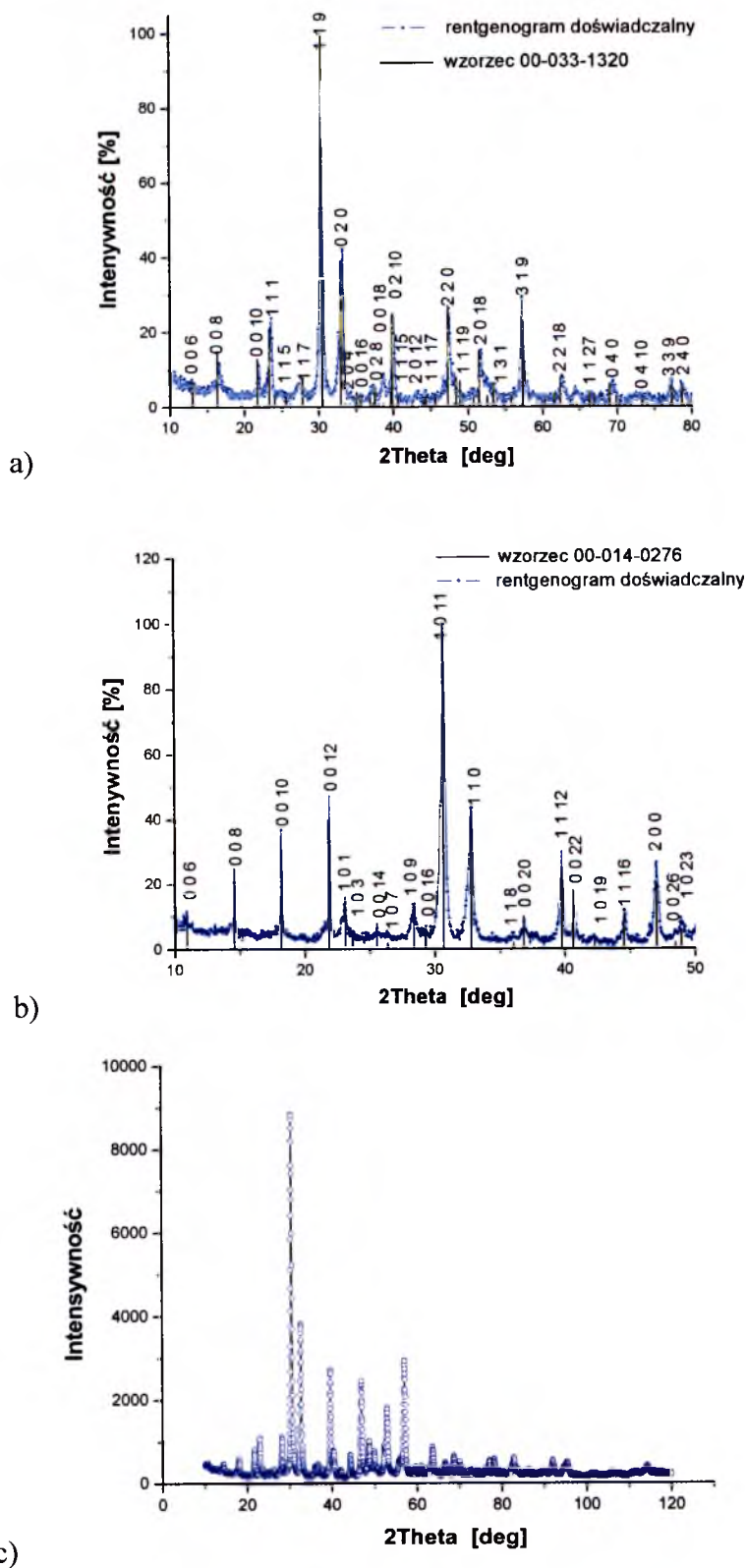
Struktura krystaliczna ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ (S3BT) nie została dotąd rozpoznana i opisana. Substraty, których użyto do otrzymania $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ wykazują strukturę rombowa dla $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ dopasowaną do wzorca: 033-1320, o grupie przestrzennej *Bb21*, i stałych sieciowych: $a_0=0,5428$ nm.; $b_0=0,5438$ nm; $c_0=4,0940$;; oraz strukturę tetragonalną dla $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (zgodną ze wzorcem 014-0276 o parametrach sieciowych: $a_0=0,2860$ nm.; $b_0=0,3860$ nm; $c_0=4,8800$ nm.) (rys.91, tabela 65).

Rentgenogramy dla ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ nie zawierają pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla substratów.

Tabela 65

Zestawienie parametrów komórki elementarnej wzorcowych z doświadczalnymi.

MATERIAŁ BADAŃ <i>Struktura</i> <i>w 293 K</i>	STAŁE SIECIOWE	DANE WZORCOWE [nm]	DANE EKSPERY- MENTALNE [nm]	GĘSTOŚĆ RENTGE- NOWSKA [g/cm ³]	OBJĘTOŚĆ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ [nm ³]
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ <i>m = 4</i> <i>rombowa</i>	a_0	0,5428	0,5446	7,45	1,2159
	b_0	0,5438	0,5424		
	c_0	4,0940	4,1160		
$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ <i>m = 5</i> <i>tetragonalna</i>	a_0	0,3860	0,3867	7,05	7,2942
	b_0	0,3860	0,3867		
	c_0	4,8800	4,8773		



Rys.91. Rentgenogramy dla ceramiki: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) (a), $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m = 5$) (b), S3BT ($\langle m \rangle = 4,5$) syntezowanej z mieszaniny BLPO ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15} + \text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$) (c).

Mikrostruktura

Z obrazów mikrostruktury przełamów ceramicznych substratów $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ i $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (rys.92.) wynika, że wykazują one typowy dla struktur warstwowych kształt ziaren.

Mikrostruktura ceramiki S3BT zagęszczanej metodą swobodnego spiekania przedstawia chaotycznie rozmieszczone względem siebie graniaste ziarna (rys.94). Ciśnienie podczas prasowania na gorąco zahamowało wzrost ziaren (rys.94, tabela 66).

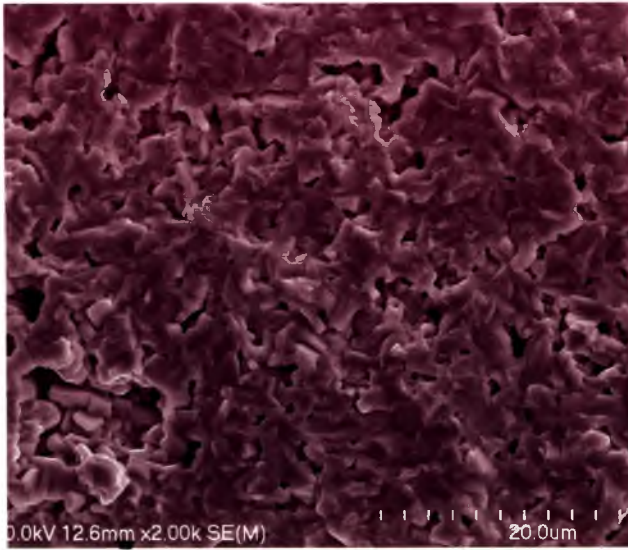
Tabela 66

Wpływ metody zagęszczania na wielkość ziaren i gęstość ceramiki S3BT

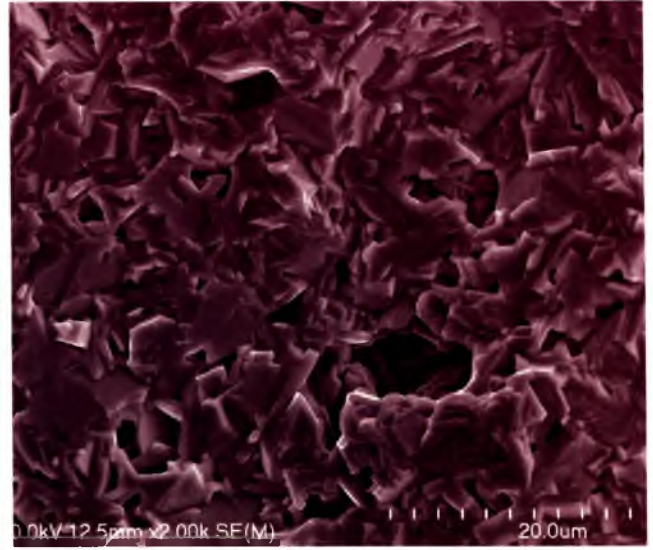
$\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$	WIELKOŚĆ ZIAREN [μm]	GĘSTOŚĆ EKPERYMENTALNA [g/cm^3]
SWOBODNE SPIEKANIE	5-10	6,32
PRASOWANIE NA GORĄCO	5-8	6,52

Skład chemiczny

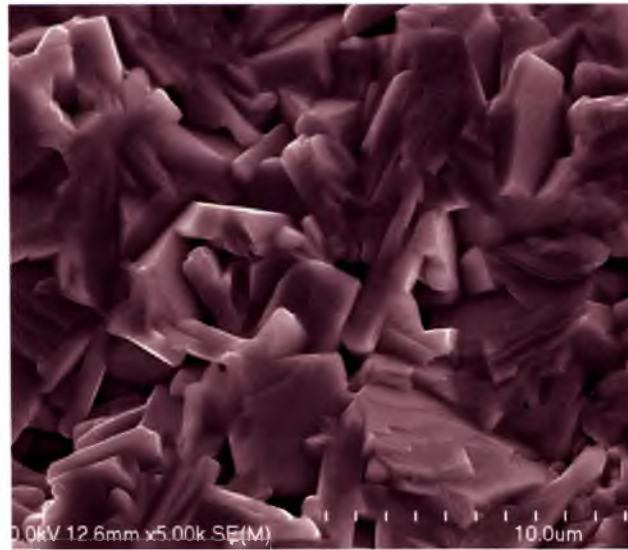
Analiza EDS składu chemicznego ceramiki S3BT potwierdziła jego zgodność ze stechiometrią ceramicznych substratów wyjściowych (rys.93 i 95; tabela 67-69). Wyniki tej analizy zobrazowano w postaci widma pierwiastków oraz podano procentowy skład poszczególnych tlenów wchodzących w skład tej ceramiki.



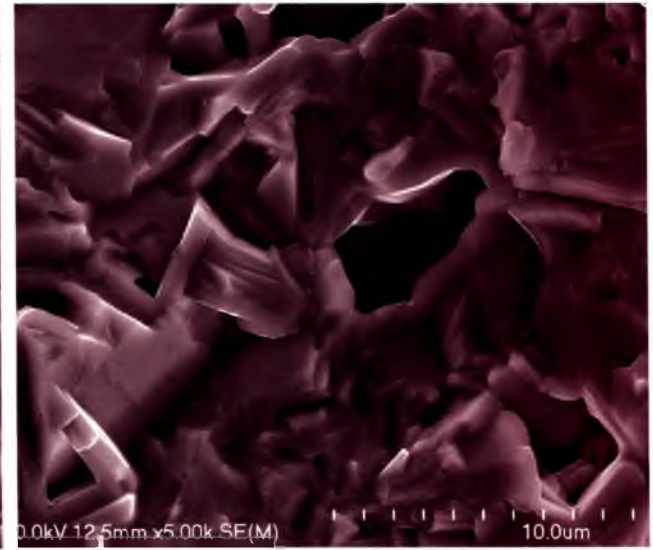
a) ceramika $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; powiększenie x 2 000



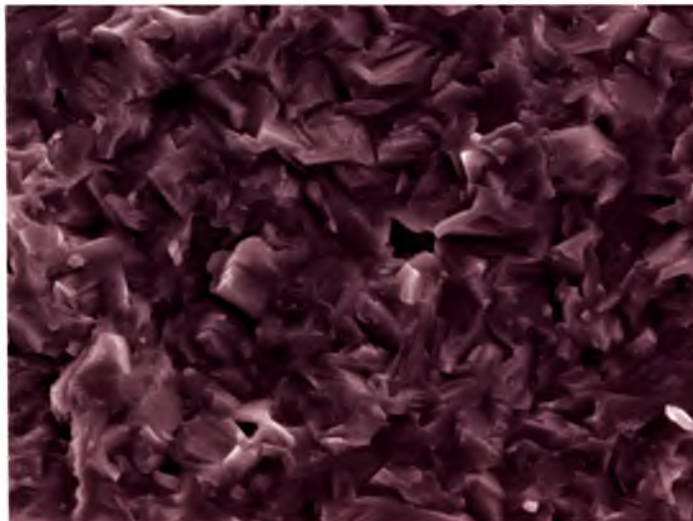
c) ceramika $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$; powiększenie x 2 000



b) ceramika $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$; powiększenie x 5 000

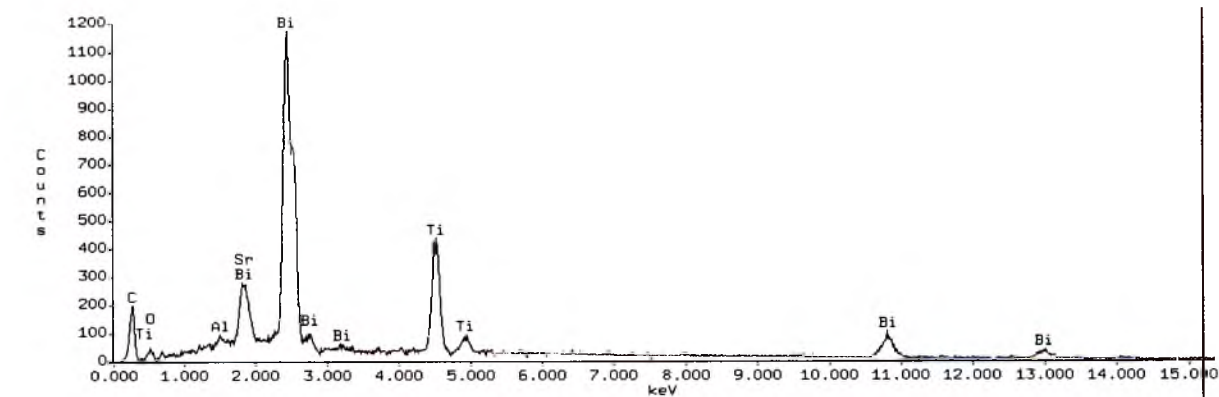


d) ceramika $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$; powiększenie x 5 000

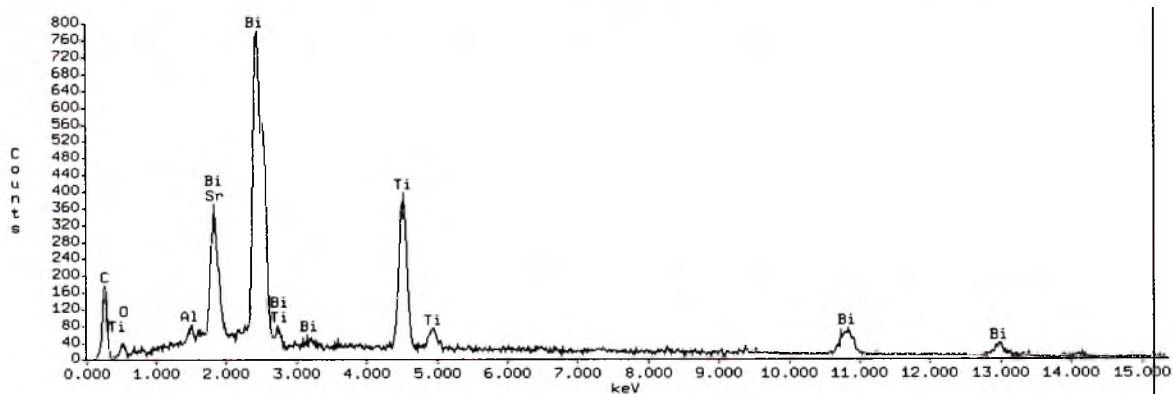


e) ceramika $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ zsyntezowana z roztworów: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15} + \text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$; powiększenie x 5 000.

Rys.92. Mikrostruktura przełamów ceramiki o warstwowej strukturze typu Aurivilliusa otrzymanej metodą spiekania swobodnego z: $m = 4$ (a, b), $m = 5$ (c, d), $\langle m \rangle = 4,5$ (e).



a)



b)

Rys.93. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę: $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (a), $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (b).

Tabela 67

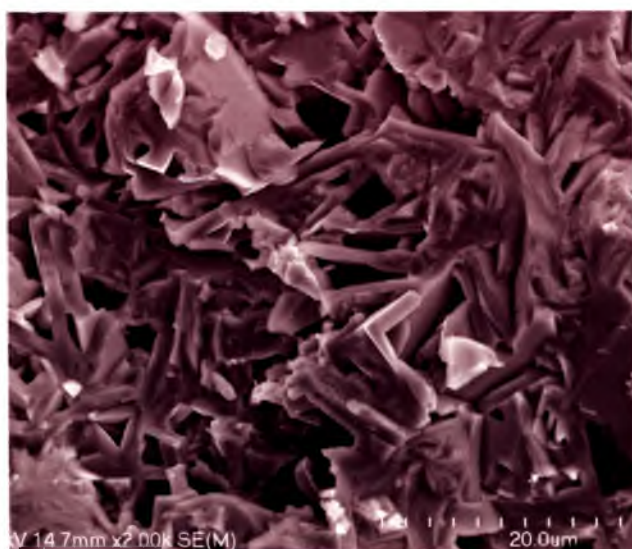
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

TLENKI	CERAMIKA $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi_2O_3	69,92 % \pm 3,29 %	68,77 %
SrO	7,04 % \pm 0,37 %	7,65 %
TiO_2	23,04 % \pm 0,38 %	23,58 %

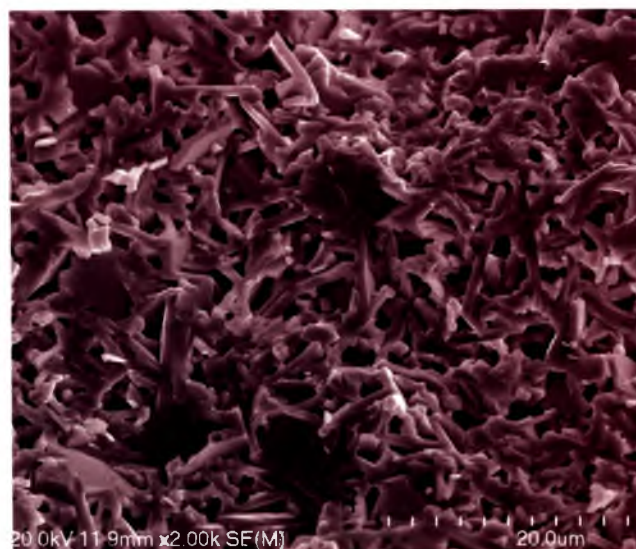
Tabela 68

Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$.

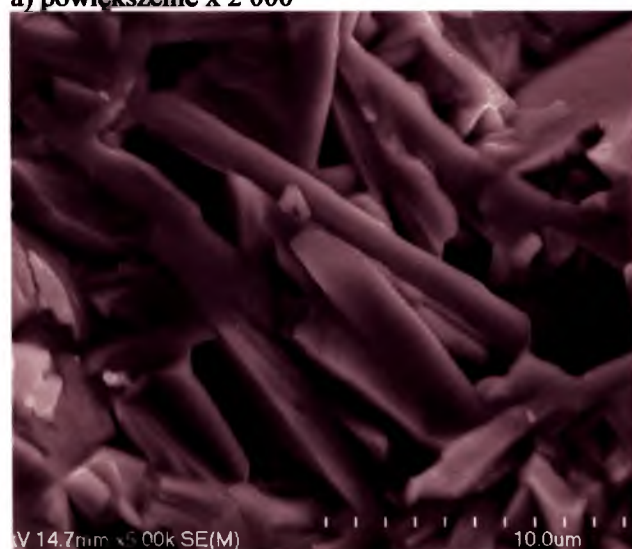
TLENKI	CERAMIKA $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	
	DANE EKSPERYMENTALNE	DANE TEORETYCZNE
Bi_2O_3	60,02% \pm 3,26 %	60,57 %
SrO	13,01% \pm 0,39 %	13,47 %
TiO_2	26,97% \pm 0,38 %	25,96 %



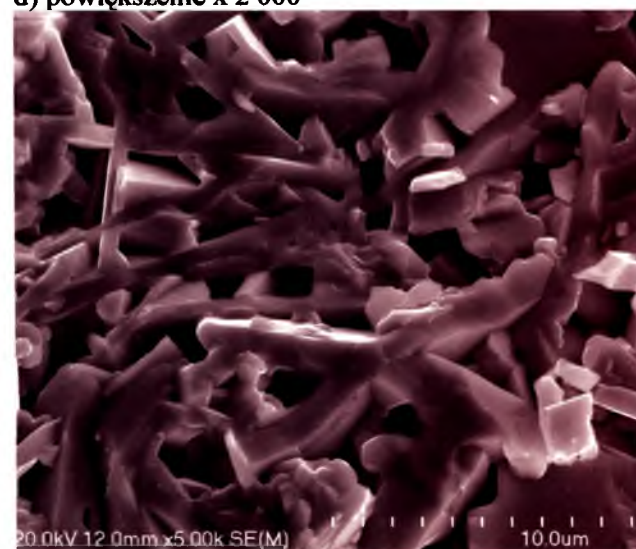
a) powiększenie x 2 000



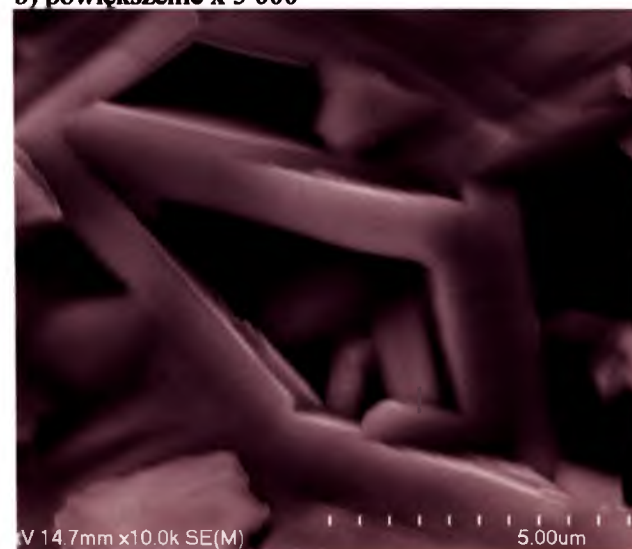
d) powiększenie x 2 000



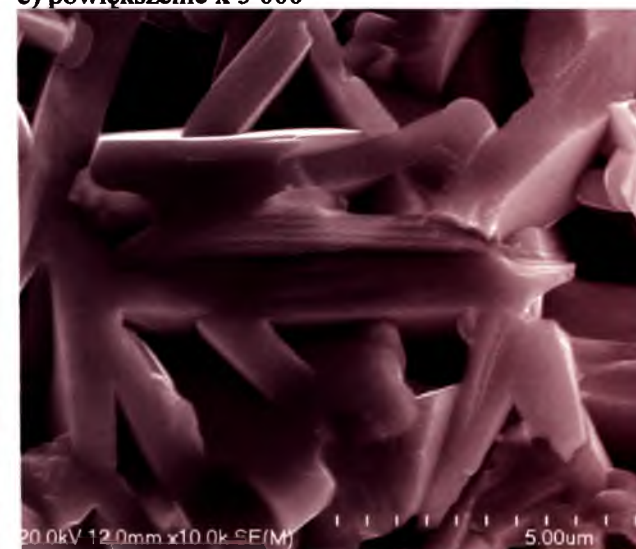
b) powiększenie x 5 000



e) powiększenie x 5 000

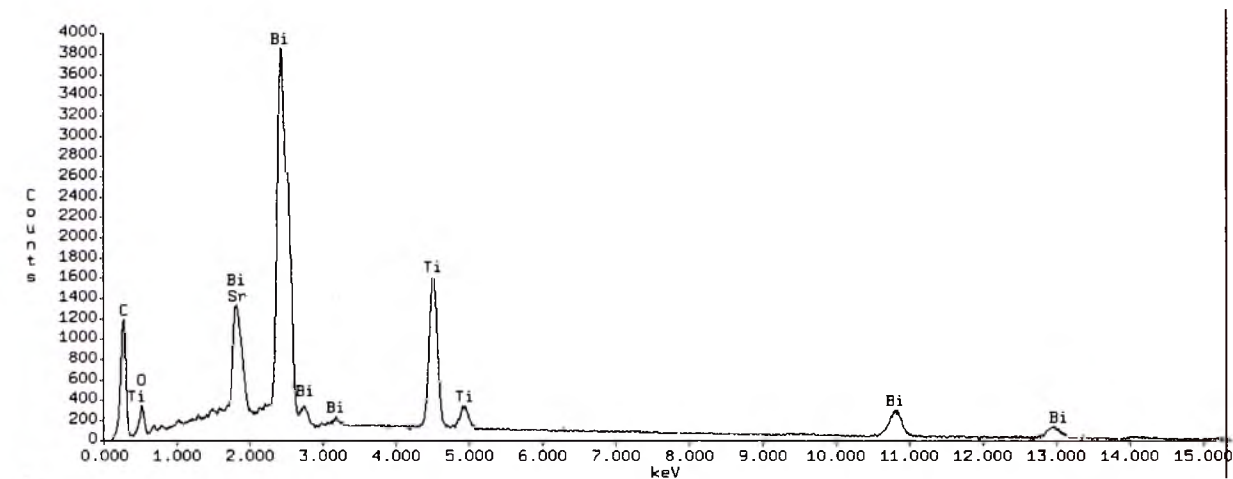


c) powiększenie x 10 000

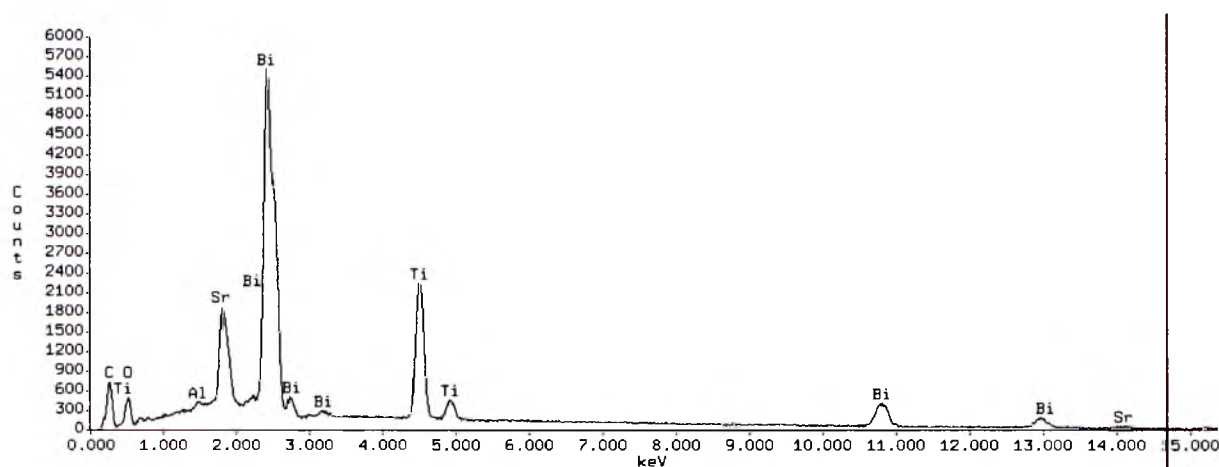


f) powiększenie x 10 000

Rys.94. Mikrostruktura przełamów ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_5\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO* metodą swobodnego spiekania (a, b, c) i prasowania na gorąco (d, e, f).



a)



b)

Rys. 95. Widmo EDS pierwiastków tworzących ceramikę $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ wytworzoną z roztworów stałych *BLPO*, zagęszczaną metodą swobodnego spiekania (a) i prasowania na gorąco (b).

Tabela 69

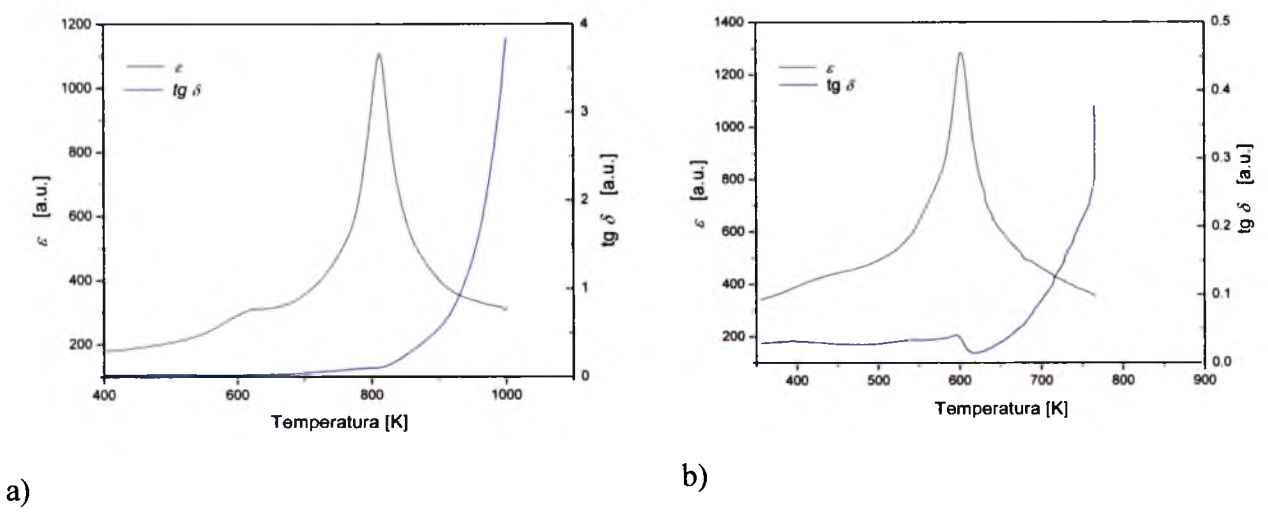
Wynik analizy chemicznej EDS ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ otrzymanej z roztworów stałych *BLPO*.

TLENKI	DANE EKSPERYMENTALNE		DANE TEORETYCZNE
	SWOBODNE SPIEKANIE	PRASOWANIE NA GORĄCO	OBLICZENIA STECHIOMETRYCZNE
Bi_2O_3	62,79 % ± 2,35 %	63,69 % ± 1,95 %	64,41 %
TiO_2	25,27 % ± 0,20 %	25,50 % ± 0,17 %	24,85 %
SrO	11,94 % ± 0,21 %	10,81 % ± 1,40 %	10,74 %

Z badań zależności przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury dla ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ (S3BT) syntezowanej z roztworów *BLPO* wynika wykazuje ona dwie anomalie w otoczeniu temperatury 580 K i 800K (rys.97, 98.). Przemianę fazową wykazują również substraty *BLPO* $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) i $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m=5$) (rys.96).

Tabela 70
Zestawienie parametrów dielektrycznych roztworów *BLPO* użytych do S3BT.

MATERIAŁ	m	T_C	ϵ_{RT}	$\text{tg } \delta_{RT}$	ϵ_{TC}	$\text{tg } \delta_{TC}$
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4	810	178	0,02	1101	0,16
$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	5	600	342	0,02	1292	0,31
$\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$	4,5	580;800	20	0,006	887; 820	0,01;0,25



Rys.96. Temperaturowe zmiany względnej przenikalność elektrycznej $\epsilon(T)$ oraz tangens kąta strat dielektrycznych $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) (a) i $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m = 5$) (b).

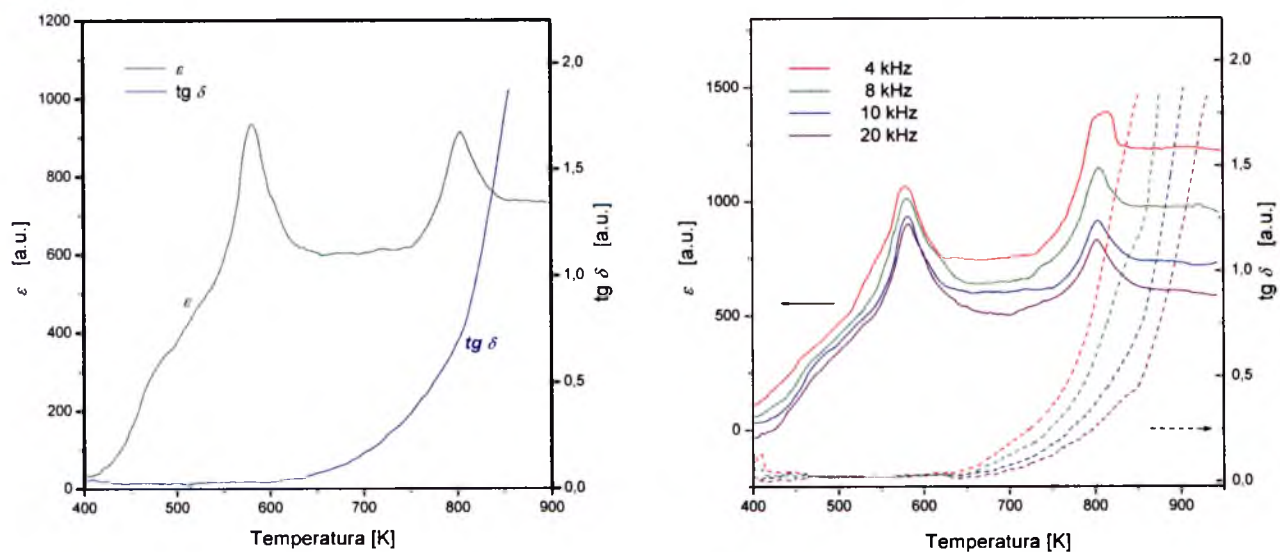
Wartości $\epsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ syntezowanej z roztworów stałych zmieniają się w funkcji częstotliwości pola pomiarowego (rys. 97, rys. 98.). Wartości przenikalności elektryczne ϵ i tangensa kąta strat elektrycznych $\text{tg} \delta$ zebrano w tabeli 70 (dla ceramiki $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) i $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m = 5$)) i tabeli 71 (dla ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$).

Wartości przenikalności elektrycznej i tangensa kąta strat dielektrycznych w temperaturze pokojowej i temperaturze Curie dla ceramiki S3BT.

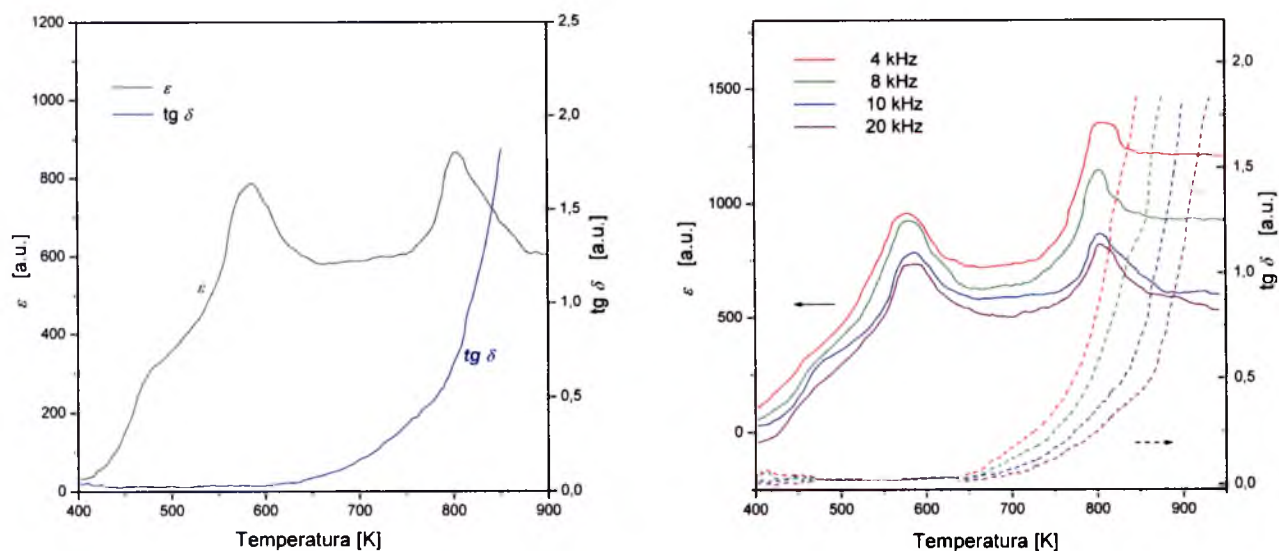
Tabela 71

METODA ZAGĘSZCZANIA	CZĘSTOTLIWOŚĆ [kHz]	$T_1; T_2$ [K]	ϵ_{RT}	$tg \delta_{RT}$	$\epsilon_{T1}; \epsilon_{T2}$	$tg \delta_{T1};$ $tg \delta_{T2}$
SWOBODNE SPIEKANIE	4	579; 813	158	0,03	1067; 1387	0,04; 0,69
	8	581; 808	112	0,02	1011; 1143	0,04; 0,51
	10	580; 802	69	0,01	938; 910	0,02; 0,32
	20	582; 802	53	0,009	890; 826	0,01; 0,24
	1000	580; 800	24	0,008	880; 810	0,01; 0,22
PRASOWANIE NA GORĄCO	4	577; 807	150	0,02	973; 1351	0,04; 0,78
	8	578; 801	98	0,01	917; 1143	0,03; 0,58
	10	582; 802	59	0,01	788; 872	0,04; 0,38
	20	580; 803	48	0,008	736; 819	0,01; 0,29
	1000	578; 800	22	0,006	730; 815	0,01; 0,25

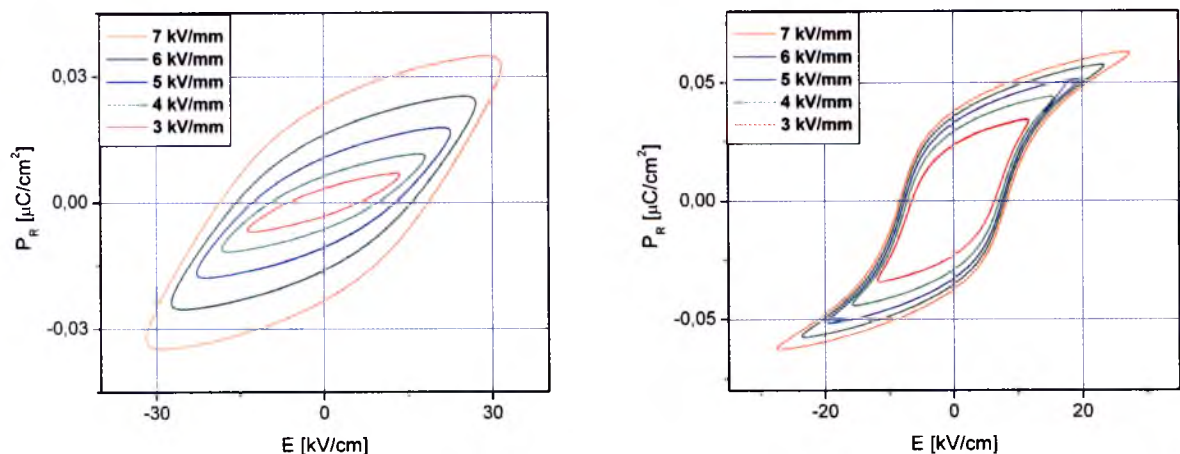
Zarówno ceramika $SrBi_4Ti_4O_{15}$ ($m=4$), $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ($m=5$) (rys.99) tak i ceramika S3BT zagęszczana metodą prasowania na gorąco (rys.100, tabela 72) charakteryzują się obecnością pętli histerezy dielektrycznej. Wszystkie przedstawione pętle otrzymano w temperaturze 423 K.



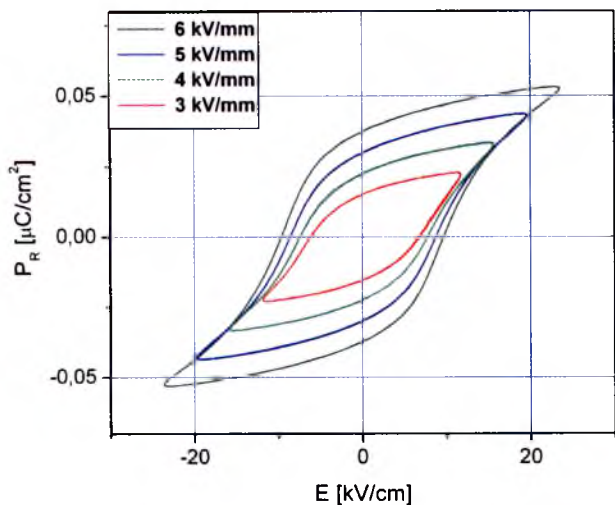
Rys.97. Zależność $\varepsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą swobodnego spiekania dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.98. Zależność $\varepsilon(T)$ i $\text{tg } \delta(T)$ dla ceramiki $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ syntezowanej z roztworów *BLPO*, zagęszczanej metodą prasowania na gorąco dla: częstotliwości 1 MHz (a), dla kilku różnych częstotliwości pomiarowych (b).



Rys.99. Pętla histerezy ferroelektrycznej dla ceramiki: a) $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ o $m = 4$; b) $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ o $m = 5$.



Rys.100. Pętla histerezy ferroelektrycznej dla ceramiki S3BT zagęszczanej metodą prasowania na gorąco.

Tabela 72

Wartości pola koercji E_c i polaryzacji P_r dla ceramiki S3BT o $m = 4,5$ syntezowanej z mieszaniny *BLPO*.

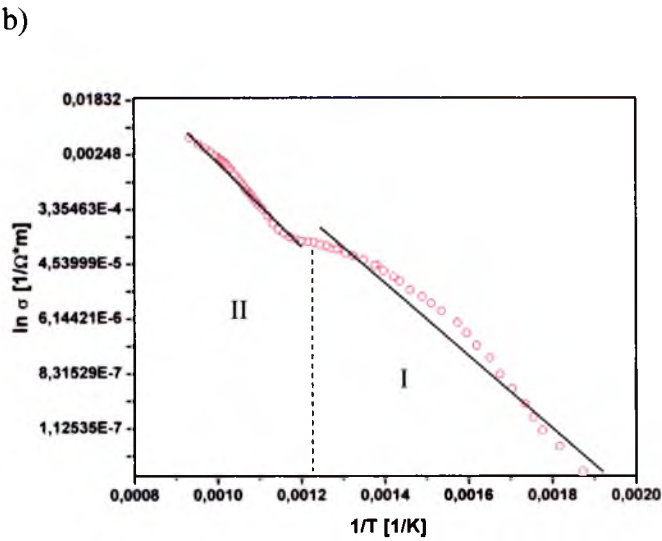
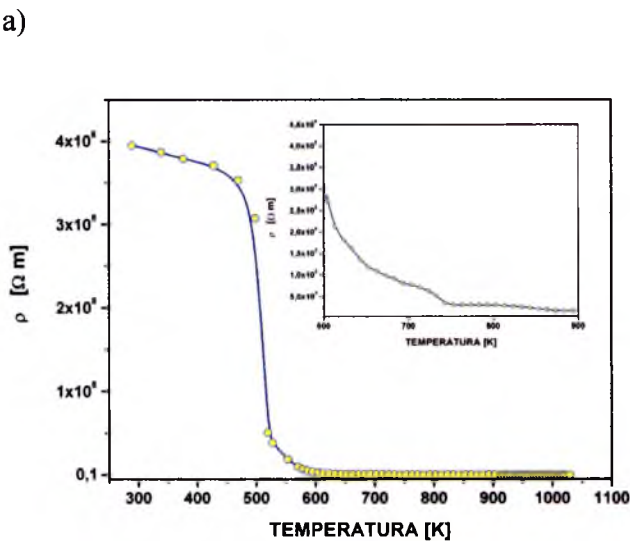
E [kV]	P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	E_c [kV/cm]
3	0,015	6,16
4	0,022	7,43
5	0,030	8,58
6	0,037	9,6

Zauważono typowy spadek oporności pod wpływem wzrostu temperatury (rys. 101.a, tabela 73). Zależność przewodnictwa elektrycznego od $1/T$ pozwoliła wyznaczyć energię aktywacji dla ceramiki S3BT (rys.101.b).

Tabela 73

Wartości oporności właściwej i energii aktywacji dla temperatury pokojowej i temperatury Curie ceramiki S3BT.

ZWIĄZEK	TEMPERATURA	OPORNOŚĆ WŁAŚCIWA [$\Omega\cdot m$]	ENERGIA AKTYWACJI [eV]
$Sr_3Bi_8Ti_9O_{33}$	$T_{RT}=293K$	39×10^7	I - 1,125
	$T_{T2}=750K$	51×10^3	II - 1,347



Rys.101. Zależność oporności właściwej od temperatury (a), energia aktywacji (b) dla ceramiki S3BT otrzymanej z roztworów stałych BLPO.

3.4.4.3 Podsumowanie badań $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ ($\langle m \rangle = 4,5$)

Otrzymano nowy roztwór stały z rodziny *M-BLPO* $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ o $m=4,5$. Analiza rentgenowska dowiodła, że zarówno S3BT syntetyzowane z tlenków jak i z *BLPO* wykazywały refleksy o tym samym położeniu i natężeniu, jednocześnie nie pokrywając się z refleksami od $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m = 4$) i $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m=5$). Jak wszystkie warstwowe materiały ceramiczne S3BT charakteryzuje się on płytkową, słupową mikrostruktura, bez względu na sposób otrzymywania. Analiza EDS jednoznacznie potwierdziła skład chemiczny otrzymanych materiałów ceramicznych. Synteza z tlenków w porównaniu z syntezą z roztworów *BLPO* daje możliwość uzyskania ceramiki o wyższej gęstości eksperymentalnej. S3BT jest dielektrykiem, który wykazuje właściwości ferroelektryczne. Uzyskano nasyczone pętle histerezy ferroelektrycznej dla S3BT syntetyzowanego z tlenków i z *BLPO* w temperaturze 400 K. Zależność przenikalności elektrycznej od temperatury wykazywała maksima przy dwóch różnych temperaturach. Wartości te jak również wartości przenikalności elektrycznej zmieniały się przy różnych częstotliwościach pomiarowych, co wskazuje na rozmyty charakter przemian fazowych w S3BT. W okolicach 750 K krzywa przewodnictwa elektrycznego zmieniała swoje nachylenie. Na podstawie aproksymowanych prostych wyznaczono energię aktywacji dla tych dwóch obszarów.

3.5 Dyskusja i podsumowanie wyników badań.

W literaturze naukowej poświęconej *M-BLPO* niniejsza rozprawa jest pierwszą pracą, w której jednoznacznie określono optymalne warunki wytwarzania całej rodziny tych materiałów (tzn. $\langle m \rangle = 1,5; 2,5; 3,5; 4,5$) oraz w sposób kompleksowy zbadano wpływ technologii na właściwości fizyczne i chemiczne otrzymanych tworzyw elektroceramicznych. Przedmiotem badań były *M-BLPO* już znane, a więc $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ ($\langle m \rangle = 1,5$), $\text{Bi}_7\text{TiNbO}_{21}$ ($\langle m \rangle = 2,5$) i $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\langle m \rangle = 3,5$) oraz nowozaprojektowany i po raz pierwszy otrzymany $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ ($\langle m \rangle = 4,5$). Z danych literaturowych na temat trzech pierwszych związków wynika, że otrzymywano je dotychczas jako układy wielofazowe (np. $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ z wtrąceniami Bi_2WO_6). Ważnym osiągnięciem technologicznym niniejszej pracy było otrzymanie ich w postaci układów jednofazowych, co potwierdziła analiza rentgenowska. Doświadczenie zdobyte w pracach nad wytwarzaniem jednofazowych *BLPO* (Bi_6WO_6 ($m=1$); $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$); $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$); $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$); $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m=5$)) oraz jednofazowych *M-BLPO* wykorzystano w technologii nowego ferroelektryka $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ ($m=\langle 4,5 \rangle$). Ze względu na brak wzorca nie określono jednak jego struktury krystalicznej. Stwierdzono tylko, że w widmie rentgenowskim dla $\text{Sr}_3\text{Bi}_8\text{Ti}_9\text{O}_{33}$ ($\langle 4,5 \rangle$) brak jest refleksów dyfrakcyjnych charakterystycznych dla wyjściowych substratów ($\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$) i $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m=5$)) oraz dla innych znanych struktur. O przynależności nowego ferroelektryka do rodziny mieszanych struktur warstwowych świadczyć może jednak charakterystyczna płytkowa mikrostruktura, wartość temperatury Curie (w przedziale między T_c ($m=4$) i T_c ($m=5$)) i wartość gęstości eksperymentalnej, odpowiadająca stwierdzonej prawidłowości zgodnie, z którą ρ maleje ze wzrostem $\langle m \rangle$. Optymalizacja warunków wytwarzania ceramicznych *BLPO* i *M-BLPO* musi obejmować wszystkie etapy procesu technologicznego, w tym:

I etap: przygotowanie substratów proszkowych.

Na tym etapie istotne znaczenie ma uzyskanie jednorodnej i drobnoziarnistej mieszaniny substratów proszkowych. W wyniku długotrwałego mieszania w moździerzu uzyskiwano proszki o średnich rozmiarach ziarna $\bar{r}_p < \mu\text{m}$ i wąskim gaussowskim rozkładzie ich wielkości (0,5-1,5 μm).

II etap: przygotowanie wyprasek proszkowych.

Stan sprasowania na zimno dysków proszkowych ma istotny wpływ na zachodzące w nim procesy dyfuzyjne podczas spiekania. Najlepszą spiekalnością charakteryzowały się wypraski

prasowane pod ciśnieniem $p = 7 \text{ [kG/cm}^2\text{]}$. Większe ciśnienie powodowało rozwarstwianie wyprasek, a mniejsze nie zapewniało wystarczającej spójności ziarna.

III etap: Synteza BLPO i M-BLPO

Zaprojektowane składy syntetyzowano w wyniku swobodnego spiekania wyprasek. Optymalną temperaturę syntezy (T) określono metodą analizy termicznej próbek proszkowych, natomiast czas (t) swobodnego spiekania określano eksperymentalnie w oparciu o wyniki analizy chemicznej (EDS) i rentgenowskiej (XRD). Optymalne warunki syntezy (T , t) zależą od chemicznego składu proszkowej mieszaniny substratów. Istotnym osiągnięciem w dziedzinie syntezy *M-BLPO* było otrzymanie tych związków nie tylko w wyniku spiekania mieszaniny odpowiednio dobranych proszków tlenków, lecz również w wyniku swobodnego spiekania mieszaniny dwóch sproszkowanych *BLPO*, których m różni się o 1 ($m_2 = m_1 + 1$). Świadczy to o słuszności modelu Kikuchiego, wg, którego w strukturze *M-BLPO* wzdłuż osi c przeplatają się połowy komórki elementarnej *BLPO* z „ m ” i połowy komórki elementarnej z „ $m+1$ ”. Z dwóch stosowanych metod syntezy bardziej ekonomiczną i mniej czasochłonną jest jednoetapowe swobodne spiekanie mieszaniny prostych tlenków.

IV etap: Spiekanie i zagęszczanie zsyntetyzowanych proszków BLPO i M-BLPO

Proces zagęszczania prowadzono metodami swobodnego spiekania i prasowania na gorąco. Warunki, w których te procesy przeprowadzono zostały dobrane w celu otrzymania ceramicznych wyprasek o najwyższej gęstości względnej. Spiekanie swobodne prowadziło do niczym niepohamowanego wzrostu ziaren, zaś prasowanie na gorąco ograniczało ich wzrost i sprzyjało gęstszemu upakowaniu.

Warstwową strukturę otrzymanych *M-BLPO* i *BLPO* potwierdziła analiza rentgenowska. Parametr komórki elementarnej c_0 wzrastał wraz z ilością warstw perowskitowych m wzdłuż grubości, tendencję wzrostową wykazywała również objętość komórki elementarnej. Zauważono, iż te dwie wielkości dla *M-BLPO* przyjmują wartości pośrednie w stosunku do odpowiednich *BLPO*. Zaobserwowano wpływ metody syntezy na układ, w którym krystalizuje *M-BLPO* z $m=3,5$. Synteza z tlenków powoduje, iż ceramika SBT krystalizuje w układzie tetragonalnym, jednak syntezy z roztworów stałych *BLPO* z których każdy wykazuje symetrię rombowa powoduje wykształcenie się symetrii układu ortorombowego. Warstwowa struktura krystaliczna otrzymanej rodziny roztworów stałych wyrażona została również w obrazach mikrostrukturalnych *M-BLPO*. Narastające na siebie nieregularne ziarna w kształcie płytek decydują o niskiej gęstości względnej ceramiki *M-BLPO*.

Własności dielektryczne materiału charakteryzują przede wszystkim przenikalność elektryczna i tangens kąta strat. Wartości te zależą nie tylko od rodzaju dielektryka, lecz także od szeregu czynników takich jak temperatura czy częstotliwość pola pomiarowego. Wszystkie otrzymane *M-BLPO* można zaliczyć do dielektryków wykazujących przemianę fazową ferroelektryk-paraelektryk. Dla *M-BLPO* o $m=2,5$ i $m=4,5$ zauważono występowanie dwóch maksimów na wykresie $\varepsilon(T)$. Podobnie jak inni autorzy Autorka interpretuje anomalie zachodzące w niższej temperaturze jako wynik przemiany strukturalnej odbywającej się bez zmiany układu symetrii.. Otrzymane *M-BLPO* wykazywały dyspersje w niskich częstotliwościach pola pomiarowego, co może świadczyć o rozmytym charakterze przemian fazowych. Związane jest to z aktywnością piezoelektryczną ferroelektryków, ponieważ w obszarze niskich częstotliwości deformacja piezoelektryczna nadąża za zmianami pola. Wykazano, że zazwyczaj *M-BLPO* z $m+1$ przyjmują wartości temperatury przemiany fazowej należącej do zakresu odpowiadającym temperaturom przemian dla *BLPO* z m . Typowe zmniejszenie się wartości przenikalności elektrycznej dla ceramiki wytwarzanej metodą prasowania na gorąco w stosunku do próbek swobodnie spiekanych wynika ze zmianą porowatości, a przez to również przewodnictwa elektrycznego *M-BLPO*. Ważnym przejawem ferroelektryczności jest występowanie nienasyconej pętli histerezy w ceramice otrzymanej metodą prasowania na gorąco ($m=3,5$, $m=4,5$). Nienasycenie oraz brak pętli (dla $m=1,5$; $m=2,5$) histerezy jest powodowany dużymi stratami dielektrycznymi, wysokim przewodnictwem elektrycznym jak również teksturą wzrostu ziaren wzdłuż osi c .

Pojawienie się polaryzacji spontanicznej w fazie ferroelektrycznej oznacza brak środka symetrii, dlatego w tej fazie wszystkie ferroelektryki wykazują silny piezoeft. Istnienie właściwości piezoelektrycznych wykazano tylko dla ceramiki o $m=2,5$ i $m=3,5$. Względnie niskie wartości współczynników piezoelektrycznych utrzymywały swoją wartość do temperatury powyżej 800 K. Z tego względu materiały te mogą posłużyć do produkcji wysokotemperaturowych przetworników piezoelektrycznych.

Warstwowe struktury powstają w wyniku deficytu tlenu, charakteryzują się więc dosyć dużym zdefektowaniem. Można przyjąć, że w tego typu materiałach odgrywają dużą rolę wakanse tlenowe, które mogą być puste, zapełnione przez jeden elektron bądź przez dwa elektrony. Ten ostatni stan odpowiada przewodnictwu elektrycznemu typu p . Najprawdopodobniej taki mechanizm (przewodnictwo dziuowe) obserwowano podczas badania przewodnictwa elektrycznego. Przewodnictwo elektryczne w *M-BLPO* może mieć charakter jonowy związany z ruchliwością jonów bizmutowo-tlenowych. Ze wzrostem temperatury wzrastała ruchliwość elektronów, które były w stanie przeskoczyć z pasma

wzbronionego do pasma przewodzenia. Energia aktywacji dla wszystkich *M-BLPO* zmieniała swoją wartość w okolicach temperatury przemiany fazowej. Wiązało się to z wyraźnym wzrostem przewodnictwa elektrycznego w fazie paraelektrycznej. Ceramika o $m=1,5$ wykazywała wręcz półprzewodnikowe wartości oporności właściwej, które malały dla ceramiki o wyższe liczbie m .

4. WNIOSKI

1. Mieszane warstwowe perowskitopodobne struktury typu Aurivilliusa (*M-BLPO*) można otrzymać zarówno w wyniku syntezy prostych tlenków jak i w wyniku syntezy odpowiednich roztworów stałych *BLPO*. Optymalną metodą okazała się jednak synteza mieszaniny prostych tlenków a następnie zagęszczanie ceramicznych wyprasek w wyniku prasowania na gorąco.
2. Opierając się na modelu mieszanych struktur warstwowych oraz na warunkach formowania się struktur typu perowskitu zaprojektowano i otrzymano po raz pierwszy *M-BLPO* z $\langle m \rangle = 4,5$ o właściwościach ferroelektrycznych.
3. Ze wzrostem m czyli liczby oktaedrów tlenowych zawartych w warstwie perowskitowej wzdłuż jej grubości wzrasta objętość V i parametr c_0 komórki elementarnej *BLPO* i *M-BLPO*, przy czym V , c_0 i temperatury przemiany fazowej T_C ceramiki *M-BLPO* przyjmują najczęściej wartości pośrednie w odniesieniu do wartości dla *BLPO* z m i $m+1$.
4. Stosunkowo mała gęstość względna (duża porowatość) ceramicznych tworzyw *BLPO* i *M-BLPO* jest uwarunkowana ich płytkowatą mikrostrukturą. Ze wzrostem $\langle m \rangle$ od 1,5 do 4,5 gęstość rentgenowska i eksperymentalna ceramiki maleje.
5. Dowodem występowania w otrzymanych *BLPO* i *M-BLPO* stanu ferroelektrycznego jest stwierdzona obecność charakterystycznego maksimum przenikalności elektrycznej (piku ϵ) na krzywych $\epsilon(T)$, anomalii przewodnictwa elektrycznego w otoczeniu T_C oraz w niektórych przypadkach obecność pętli histerezy dielektrycznej i właściwości piezoelektrycznych.
6. Ceramiczne *BLPO* i *M-BLPO* po spolaryzowaniu mogą znaleźć zastosowanie jako wysokotemperaturowe ($T_C > 800\text{K}$) sensory i przetworniki elektryczne.

- [1] R. Pampuch: *Nowoczesne materiały ceramiczne*. AGH, Kraków 2005.
- [2] Z. Surowiak: *Ceramika ferroelektryczna*. Uniwersytet Śląski, Katowice 2004.
- [3] A. F. Devonshire; *Phil. Mag.*; **40** (1949), 1040.
- [4] Z. Surowiak, G.A. Geguzina, E. G. Fesenko, A. Lisińska, E. T. Skuraieva; *Certain problems of crystal chemistry of perovskite-like structures containing bismuth*. Polish J.Appl.Chem., **38**, (1994), 1, 3.
- [5] B. Aurivillius, *Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , Arkh.Khemi, **1**, (1949), 58, 499.
- [6] B. Aurivillius, *Structure type $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_9$* , Arkh.Khemi, **1**, (1949), 54, 463.
- [7] B. Aurivillius, *Structure of $\text{BaBi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{15}$* , Arkh.Khemi, **2**, (1950), 37, 512.
- [8] T. Kikuchi, A.Watanabe, K.Uchida: *A family of mixed-layer type bismuth compounds*, Mat.Res.Bull., **12**, (1977), 299-3 04.
- [9] E. C. Subbarao, *Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure*, J.Am.Ceram.Soc., **45**, (1962), 166.
- [10] K.M.F. Joya, T.K.J. Aruna, N.V. Jayaa, A. Castro: *High pressure and high temperature phase transition in nanocrystalline Aurivillius oxide*, Physica E **23**, (2004), 188–192.
- [11] E. Fesenko; *Semeistvo perovskitov i segnetoelektrichestvo*, Atomizdat, Moskwa, 1972.
- [12] Z. Surowiak; *Tworzywa ceramiczne o strukturze typu perowskitu jako materiały dla elektroniki*, Ceramika/Ceramics, **80**, (2003), 39-50.
- [13] R.M.Heizen; *V mire nauki*, **8**, (1988), 36-42.
- [14] Y.J.Li, M. S. Whittingham, Solid State Ionics, **391**, (1993), 63-65.
- [15] [www.scifun.ed.ac.uk/ card/flakes.html](http://www.scifun.ed.ac.uk/card/flakes.html)
- [16] [www.phy.cmich.edu/ people/petkov/mos.html](http://www.phy.cmich.edu/people/petkov/mos.html)
- [17] <http://www.ill.fr/dif/3D-crystals/layers.html>
- [18] K.S. Aleksandrov, B.V. Beznosikov, *Possible new phases in layered perovskite-like crystals*; J. Struct. Chem., **43**, **1**, (2002), 172-175.
- [19] S. Juszczak, M. Gogołowicz: *Własności magnetyczne nadprzewodników wysokotemperaturowych*, Uniwersytet Śląski, Katowice 1993.
- [20] J. Stankowski, B. Czyzak: *Nadprzewodnictwo*, W N-T, Warszawa 1994.
- [21] S.P. Mastuda; *Chemistry and processing of high-temperature superconductors*, Chemical Processing of Ceramics, **3**, 445-463, New York 1994.

- [22] A. Wellm; *Darstellung und Charakterisierung von substituierten Dion-Jacobson Phasen $M'Ca_2Nb_3O_{10}$* - praca doktorska dostępna na stronie internetowej Biblioteki Uniwersytetu w Hamburgu: <http://www.sub.uni-hamburg.de/opus/volltexte/2000/355/> - Hamburg 2000.
- [23] C. H. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs, S. H. Kilcoyne, P. Manuel, P. Lightfoot, J. Solid State Chem., **164**, (2002), 280.
- [24] Z. Zhang, H Yan, X. Dong, Y. Wang, *Preparation and electrical properties of bismuth layer-structured ceramic Bi_3TiNbO_9 solid solution*, Mater. Res. Bull. **38**, (2003), 241-248.
- [25] S. R. Ruddlesden, P. Popper, Acta Cryst., **10**, (1957), 538.
- [26] S. R. Ruddlesden, P. Popper, Acta Cryst., **11**, (1958), 54.
- [27] G. M. Sarjeant, K. B. Greenwood, K. R. Poeppelmeier, *Synthesis and structure of $LaSr_2CuTiO_{6.5}$: A new oxygen-deficient Ruddlesden-Popper phase*, Chem. Mater., **8**, (1996), 2792-2798.
- [28] M. Dion, M. Ganne, M. Tournax, Mat. Res. Bull., **16**, (1981), 1429-1435.
- [29] A. J. Jacobson, J.W. Johnson, J.T. Lewandowski, Inorg. Chem., **24**, (1985), 3727.
- [30] C. J. Fennie and Karin M. Rabe, *Ferroelectricity in the Dion-Jacobson $CsBiNb_2O_7$ from first principles*, Condensed Matter 0603140, (2006).
- [31] <http://ch-www.st-andrews.ac.uk/staff/pl/group/research.html>
- [32] E. C. Subbarao, *A family of ferroelectric bismuth compounds*, J.Phys.Chem.Solids., **23**, (1962), 665-676.
- [33] B. Aurivillius, P.H. Fang, Phys. Rev. **126**, (1969), 893.
- [34] E. C.Subbarao, Phys. Rev., **122**, (1961), 804.
- [35] I. G. Ismailzade, Izv. AN SSSR, ser. neorg. mater., **3**, (1967), 1295.
- [36] R. W. Wolfe, R.E. Newnham, *Crystal structure of Bi_2WO_6* , S. St. Comm., **7** (1969), 1797-1801.
- [37] A. D. Rae, J. G. Thompson, R. L. Withers, *Structure refinement of commensuately modulated bismuth tungstate, Bi_2WO_6* , Acta Cryst. **B47**, (1991), 870-881.
- [38] A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj, M. J. M. Gomez M. F. Kuprianow, *Investigations on the synthesis of Bi_3NbTiO_9 ceramics*, J. Europ. Cer. Soc., **19**, (1999), 969-972.
- [39] J. G. Thompson, A. D. Rae, R. L. Withers, D. C. Craig, *Revised Structure of Bi_3TiNbO_9* , Acta Cryst. **B47**, (1991), 174-180.

- [40] D. Su, J.S. Zhu, Q.Y. Xu, J.S. Liu, Y.N. Wang, *Transmission electron microscopy study on domain structures in $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ceramics*, *Microelectronic Engin.*, **66**, (2003), 825–829.
- [41] A. Moure, L. Pardo, C. Alemany, P. Millan, A. Castro, *Piezoelectric ceramics based on $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ from mechanochemically activated precursors*, *J. Europ. Cer. Soc.*, **21**, (2001), 1399–1402.
- [42] J. Kim, S. H. Kim, J. Kim, Y. Hwang, M. Jang, *A Study of Grain Size Dependent Ferroelectric Properties of Annealed Amorphous $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , *J. Korean Phys. Soc.*, **35**, (1999), 1465 – 1468.
- [43] Z. S. Macedo, A. C. Hernandez, *Laser sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics*, *Mater. Lett.* **55**, (2002), 217– 220.
- [44] Z. S. Macedo, C.R. Ferrari, A.C. Hernandez, *Impedance spectroscopy of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique*, *J.Europ. Ceram. Soc.*, **24**, (2004), 2567–2574.
- [45] D. Chen, X. Jiao, *Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders from different precursors*, *Mater. Res. Bull.*, **36**, (2001), 355–363.
- [46] Z.S. Macedo, A.C. Hernandez, *A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics*, *Mater. Lett.* **59**, (2005), 3456 – 3461.
- [47] L. Zhang, R. Chu, S. Zhao, G. Li, Q. Yin, *Microstructure and electrical properties of niobium doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ layer-structured piezoelectric ceramics*, *Mater. Sci. Eng. B*, **116**, (2005), 99–103.
- [48] A. D. Rae, G. Thompson, R. L. Withers, A. C. Willis, *Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* , *Acta Cryst.*, **B46**, (1990), 474–487.
- [49] C-H. Lu, C-H. Wu, *Preparation, sintering, and ferroelectric properties of layer structured strontium bismuth titanium oxide ceramics*, *J. Europ. Ceram. Soc.* **22**, (2002), 707–714.
- [50] L. Nibou, A. Aftati, M. El Farissi, J.-P. Mercurio, *Chemical fabrication $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ thin films*, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19**, (1999), 1383–1386.
- [51] I. G. Ismailzade, V. I. Nesterenko, F.A. Marishli, I. G. Rustaliv, *Kristallographia*, **12**, (1967), 468.
- [52] N. Setter, R. Waser, *Electroceramic materials*, *Acta mater.* **48**, (2000), 151–178.

- [55] M.T. Montero, P. Milla'n, P. Dura'n-Marti'n, B. Jime'nez, A. Castro, *Solid solutions of lead-doped bismuth layer of aurivillius $n=2$ and $n=3$ oxides: structural and dielectric characterization*, Mater. Res. Bull., **33**, 7, (1998), 1103–1115.
- [54] A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj, Z. Surowiak, J. Ilczuk, J. Plewa, *Synthesis and dielectric properties of $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ ceramic ferroelectrics with $m=1,5$ of mixed-layer type bismuth compounds*, J. Europ. Ceram. Soc., **24**, (2004), 947-951.
- [55] G. A. Smolenski, W. A. Isupow, A. I. Agranovska, Tez. dok. III sov. po. segnetoel. 1960;
- [56] Z. Surowiak, E. G. Fesenko, Chemia stosowana, **30**, 4, (1986), 475.
- [57] A. Moure, C. Alemany, L. Pardo, *Electromechanical properties of SBN/BTN Aurivillius-type ceramics up to the transition temperature*, J. Europ. Ceram. Soc. **24**, (2004), 1687–1691.
- [58] T. Takenaka, K. Komura, K. Sakata, *Possibility of new mixed bismuth layer-structured ferroelectrics*, Jap. J. Appl. Phys., **35**, (1996), 5080-5083.
- [59] A. Lisińska, D. Czekaj, Z. Surowiak, J. Ilczuk, J. Plewa, A.V. Leyderman, E. S. Gagarina, A. T. Shuvaev, E. G. Fesenko, *Synthesis and dielectric properties of $A_{m-1}Bi_2B_mO_{3m+3}$ ceramic ferroelectrics with $m = 1,5$* , J. Europ. Cer. Soc., **24**, (2004), 947-951.
- [60] A. Sneddena, D. O. Charkinb, V. A. Dolgikhc, P. Lightfoot, *Crystal structure of the 'mixed-layer' Aurivillius phase $Bi_5TiNbWO_{15}$* , J. of Solid State Chem. **178**, (2005), 180–184.
- [61] A. Lisińska-Czekaj, L. Kozielski, T. Orkisz, D. Czekaj, *Otrzymywanie i właściwości dielektryczne ceramiki o mieszanej strukturze Aurivilliusa $Bi_5TiNbWO_{15}$* , Ceramika/Ceramics **89**, (2005), 64-71.
- [62] J. Tellier, Ph. Boullay, N. Créon, D. Mercurio, *The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $Bi_5Ti_{1.5}W_{1.5}O_{15}$* , Sol. State Sci. **7**, (2005), 1025–1034.
- [63] L.V. Korzunowa, I. V. Brante, D. K. Petersone, E. Z. Freidenfeld, *Mixed-layer bismuth titanate niobate*, Inorg. Mater., **48**, (1987), 1333-1335.
- [64] P. Duran, F. Capel, C. Moure, M. Villegas, J. F. Fernandez, J. Tartaj, A. C. Caballero, *Processing and dielectric properties of the mixed-layer bismuth titanate niobate $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ by the metal-organic precursor synthesis method*, J. Europ. Cer. Soc. **21**, (2001), 1-8.
- [65] Ch. J. Kim, S. G. Hong, *Ferroelectric properties of bismuth titanate niobate $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ thin film*, Thin Solid Films **365**, (2000), 58-60.
- [66] R. Maalal, D. Mercurio, G. Trolliard, J.P. Mercurio, *Crystal structure and dielectrical properties of the mixed Aurivillius phase $Bi_7Ti_4NbO_{21}$* , Ann. Chim.Sci. Mat., **23**, (1998), 247-250.

- [67]. R. Maalal, R. von der Muhll, G. Trolliard, J.P. Mercurio, *Electrical and optical properties of the mixed Aurivillius phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ single crystal*, J. Phys. Chem. Solids, **57**, 12, (1996), 1957-1962,.
- [68] S. Horiuchi, T. Kikuchi, M. Goto, *Structure determination of a mixed-layer bismuth titanate $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, by super-high-resolution electron microscopy*, Acta Crystallogr. A **33**, 701 (1977).
- [69] A. Yokoi, H. Ogawa, *Crystal structure and ferroelectric properties of mixed bismuth layer-structured $\text{Bi}_7\text{Ti}_{4+x/2}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_{x/2}\text{O}_{21}$ ceramics*, Mater. Sci. Engin.B, **129**, (2006), 80–85.
- [70] S. N. Achary, S. J. Patwe, A. K. Tyagi, *Synthesis and characterization of $\text{Ca}_2\text{Bi}_6\text{V}_4\text{O}_{21}$: a new compound in Ca-Bi-V-O system*, Mater. Chem. Phys., **73**, (2002), 186-192.
- [71] R. Maalal, M. Manierl, J.P. Mercurio, *Dielectric properties of the mixed Aurivillius phases*, J. Europ. Ceram. Soc., **15**, (1995), 1135-1140.
- [72] R. Z. Hou, X. M. Chen, *Dielectric properties of La^{3+} substituted $\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ceramics*, Mater. Res. Bull., **38**, (2003), 63-68.
- [73] X.M. CHen, R.Z. Hou, N.P. Jiang, *Structures and dielectric properties of La-substituted $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ceramics*, J.Electrocer., **8**, (2002), 229–232.
- [74] N. Teneze, P. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, *The crystal structure of the intergrowth compound $\text{Ba}_{11}\text{TiNb}_8\text{O}_{33}$* , Solid State Sci., **4** (2002), 1119–1128.
- [75] J. Canales-Va'zquez, J.T.S. Irvine, W. Zhou, *Synthesis and characterization of $n=5, 6$ members of the $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ series with layered structure based upon perovskite*, J.Solid State Chem., **177**, (2004), 2039–2043.
- [76] D. Foryś, A. Lisińska – Czekaj, D. Czekaj, Z. Surowiak, *Ceramic material with the chemical composition $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$* , Ceramika/Ceramics **79**, (2003), 17-22.
- [77] A. Lisińska–Czekaj, D. Foryś, D. Czekaj, Z. Surowiak; *Fabrication and properties of ferroelectric ceramics with mixed Aurivillius structure*, Ceramika/Ceramics **80**, (2003), 457-462.
- [78] J. Dudek: *Technologia, właściwości i zastosowanie ceramiki ferroelektrycznej*, Uniwersytet Śląski, Katowice 1985.
- [79] J. Ranachowski: *Elektroceramika – właściwości i badania*, PWN, Warszawa-Poznań 1981.
- [80] Z. Surowiak, D. Bochenek, D. Machura, E. Nogas-Ćwikiel, M. Płońska, B. Wodecka-Duś, *Technologia wytwarzania, właściwości i możliwości aplikacyjne elektroceramiki ferroelektrycznej*, Materiały ceramiczne **4**, (2006), 120-130.

- [81] Z. Bojarski, E. Łagiewka: *Rentgenowska analiza strukturalna*, Uniwersytet Śląski, Katowice 1995.
- [82] Z. Surowiak, V. P. Dudkevich: *Cienkie warstwy ferroelektryczne*, Uniwersytet Śląski, Katowice 1996.
- [83] D. Czekaj, A. Lisińska-Czekaj, **D. Foryś**, Z. Surowiak, *Application of thermal analysis to determine technological conditions for ferroelectric ceramics fabrication*, *Ceramika/Ceramics* **80**, (2003), 451-456.
- [84] J. Hańderek: *Wstęp do fizyki ferroelektryków*, Uniwersytet Śląski, Katowice 1971.
- [85] D. Bochenek, J. Dudek, XLVII Otwarte Seminarium z Akustyki, Rzeszów-Jawor, 19-22.09.2004, 227-238.
- [86] D. Bochenek, J. Dudek, Z. Surowiak, *Influence of the poling conditions on the stability of work of electroceramics transducers based on the PZT*, *Ceramika/Ceramics* **80**, (2003), 439-444.
- [87] **D. Foryś**, A. Lisińska-Czekaj, D. Czekaj, Z. Surowiak, *Piezoceramic material with the chemical composition $A_{2m-2}Bi_4B_{2m}O_{6m+6}$* , LI Otwarte Seminarium z Akustyki, Gdańsk-Sobieszewo, 6-10.09.2004, 403-406.
- [88] **D. Machura**, Z. Surowiak, *Electroceramics $A_{2m-2}Bi_4B_{2m}O_{6m+6}$ type for high-temperature transducers and sensors*, *Ceramika/Ceramics* **91**, (2005), 239-246.

STRESZCZENIE

Większość znanych ferroelektryków należy do rodziny tzw. struktur tlenowo-oktaedrycznych. Wśród nich do najbardziej zbadanych należą związki i roztwory stałe o strukturze typu perowskitu. Znacznie słabiej zaawansowane są badania innych struktur tlenowo-oktaedrycznych np.: związków bizmutowych o warstwowej perowskitopodobnej strukturze ($A_{m-1}\text{Bi}_2\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$, $m = 1, 2, 3, 4, 5$), które po raz pierwszy opisał Aurivillius w 1949 roku. Kikuchi wykazał możliwość formowania się bardziej złożonych struktur Aurivilliusa z $m=1.5, 2.5, 3.5$ i 4.5 . Proces formowania się tego typu związków, zwanych mieszanymi warstwowymi perowskitopodobnymi strukturami *M-BLPO*, wykazujących właściwości ferroelektryków, jest słabo zbadany zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie. Duże problemy stwarza, bowiem technologia związków o tak złożonej strukturze. Związki *M-BLPO* charakteryzują się szeregiem unikalnych właściwości, interesujących ze względów aplikacyjnych. Ceramika na bazie tych związków znajduje zastosowanie w elektroakustyce do budowy np. wysokotemperaturowych przetworników piezoelektrycznych.

Niniejsza dysertacja składa się z dwóch części: literaturowej i eksperymentalnej. W części literaturowej dokonano przeglądu literaturowego w zakresie powstawania warstwowych struktur perowskitopodobnych. Omówiono budowę bizmutowych warstwowych perowskitopodobnych tlenków *BLPO* z wyraźnym naciskiem na te związki, które posłużyły jako substraty do otrzymania *M-BLPO*. Scharakteryzowano również strukturę *M-BLPO* o $m = 1.5, 2.5, 3.5, 4.5$, oraz wykazano różnice i podobieństwa w technologii otrzymywania, strukturze oraz właściwościach elektrycznych tych związków.

W części eksperymentalnej opisano technologię otrzymywania ceramiki o mieszanej warstwowej perowskitopodobnej strukturze typu Aurivilliusa z $m = 1.5; 2.5; 3.5; 4.5$. Autorka jako jedna z nielicznych dotąd użyła do syntezy wszystkich *M-BLPO* zarówno z roztworów stałych *BLPO* jak i prostych tlenków. Optymalizację warunków zagęszczania i spiekania wyprasek *BLPO* i *M-BLPO* prowadzono metodą analizy rentgenowskiej, metodą mikroskopii elektronowej (SEM) i poprzez pomiar gęstości względnej próbek ceramicznych. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących właściwości dielektrycznych, piezoelektrycznych oraz przewodnictwa elektrycznego *M-BLPO*.

Przeprowadzone badania przyczyniły się do optymalizacji procesu technologicznego *M-BLPO*, dzięki czemu możliwe było otrzymanie materiałów o ściśle określonych możliwościach aplikacyjnych.

Imię i nazwisko autora pracy / rozprawy	mgr Dorota Machura
Imię i nazwisko promotora pracy / rozprawy	prof. dr hab. Zygmunt Surowiak
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Kierunek studiów / dziedzina nauki	Materiałoznawstwo
Specjalność / dyscyplina naukowa	Inżynieria Materiałowa
Tytuł pracy	Technologia wytwarzania i właściwości fizyczne elektroceramiki o mieszanej warstwowej strukturze perowskitopodobnej

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłącznej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie *us.edu.pl* oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

20.03.2007

Data



Podpis autora pracy